



TITLE:

熱分解を利用した重質炭素資源の有効利用法の開発に関する反応工学的研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

牧, 泰輔

CITATION:

牧, 泰輔. 熱分解を利用した重質炭素資源の有効利用法の開発に関する反応工学的研究. 京都大学, 1997, 博士(工学)

ISSUE DATE:

1997-05-23

URL:

<https://doi.org/10.11501/3125005>

RIGHT:

新 制
工
1084

熱分解を利用した重質炭素資源の 有効利用法の開発に関する反応工学的研究

1997年

牧 泰 輔

熱分解を利用した重質炭素資源の
有効利用法の開発に関する反応工学的研究

1997年

牧 泰 輔

目 次

緒 論	1
1 石炭熱分解反応の速度解析に関する既往の研究	2
2 石炭の高効率熱分解法の開発に関する既往の研究	
2.1 石炭の迅速熱分解法に関する既往の研究	7
2.2 石炭の流体化（溶剤抽出）に関する既往の研究	10
3 オリマルジョンの有効利用法開発に関する既往の研究	
3.1 オリマルジョンとは	12
3.2 オリマルジョンの販売状況	13
3.3 発電用燃料としての総合評価	13
3.4 既往の研究	14
4 本論文の目的と内容	15
参考論文	18

第1編 並列一次反応モデルによる石炭熱分解反応の速度解析に関する研究 23

第1章 並列一次反応モデル（DAEM）を用いた石炭熱分解反応の解析

1.1 緒言	25
1.2 解析方法	26
1.3 実験	
1.3.1 試料	32
1.3.2 熱分解実験	32
1.3.3 石炭熱分解時に生成するガスの分析	33
1.4 結果と考察	
1.4.1 全揮発分の生成に対する活性化エネルギー分布 $f(E)$ と頻度因子 k_0	34
1.4.2 本解析法で決定した速度パラメータの妥当性の評価	41
1.4.3 各生成物の生成反応に対する活性化エネルギー分布 $f(E)$ と頻度因子 k_0	42
1.5 結論	50
参考文献	52

第2章 並列一次反応モデルによる石炭熱分解反応の簡便な解析法

2.1 緒言	53
2.2 解析法	
2.2.1 頻度因子と活性化エネルギーの相関	53

2.2.2 単一の熱分解実験からの活性化エネルギー分布 $f(E)$ を決定する方法	56
2.3 結果と考察	
2.3.1 新規簡便法 (method II) により決定した 活性化エネルギー分布 $f(E)$	61
2.3.2 本解析法の妥当性の検討	61
2.3.3 本解析法の有用性	67
2.3.4 頻度因子、活性化エネルギーと熱分解温度の関連性	69
2.4 結論	70
参考文献	72
第II編 褐炭の酸化改質処理による新規高効率熱分解法の開発	73
第3章 酸化改質炭とメタノール系溶剤から調製したスラリーの迅速熱分解	
3.1 緒言	75
3.2 実験	
3.2.1 酸化改質炭の調製	76
3.2.2 酸化改質炭/メタノール系溶剤スラリーの調製	77
3.2.3 酸化改質炭/メタノール系溶剤スラリーの迅速熱分解	77
3.3 結果と考察	
3.3.1 調製したスラリーの性状	79
3.3.2 熱分解結果	
①メタノールスラリーの迅速熱分解に対する酸化改質の影響	83
②熱分解温度の影響	87
③テトラリン添加の影響	89
④溶媒抽出の影響	94
3.4 結論	96
参考文献	98
第4章 低温酸化改質した低品位炭の汎用溶剤による室温での抽出	
4.1 緒言	99
4.2 実験	
4.2.1 酸化改質炭の調製	100
4.2.2 酸化改質炭の抽出	101
4.2.3 酸化炭及びその抽出物の特性評価	102
4.3 結果と考察	
4.3.1 酸化に伴う石炭の構造変化	103

4.3.2	極性溶剤による酸化改質炭の室温での抽出	105
4.3.3	メタノール/1-メチルナフタレン混合溶媒 による酸化炭の抽出	107
4.3.4	各種低級アルコール系混合溶媒による酸化炭の抽出	110
4.3.5	酸化炭の抽出に対する炭種の影響	111
4.3.6	酸化炭の溶剤抽出における混合溶媒の役割	112
4.4	結論	117
	参考文献	119
第5章 汎用溶剤で溶解した酸化改質炭の迅速熱分解		
5.1	緒言	121
5.2	実験	
5.2.1	酸化改質炭の調製	122
5.2.2	酸化改質炭抽出液の調製	122
5.2.3	酸化改質炭の特性評価	122
5.2.4	抽出液、抽出残渣の熱分解	123
5.3	結果と考察	
5.3.1	メタノール/1-メチルナフタレン混合溶媒 による酸化炭の抽出	124
5.3.2	酸化炭抽出成分、抽出残渣の熱分解	124
5.3.3	石炭抽出液の熱分解メカニズムの検討	
	①抽出物濃度の影響	127
	②熱分解温度の影響	128
	③抽出物の構造の影響	130
	④抽出液の熱分解メカニズム	135
5.4	結論	137
	参考文献	138

第III編 オリマルジョンの有効利用法開発に関する研究 139

第6章 オリノコタールならびにオリマルジョンの熱分解・ガス化に関する研究

6.1	緒言	141
6.2	実験	
6.2.1	オリノコタール、オリマルジョンの性状	142
6.2.2	熱分解実験	144
6.2.3	生成したコークのキャラクタリゼーション	147
6.2.4	生成コークのガス化反応性	148

6.3 結果と考察	
6.3.1 オリノコタルの熱重量変化	148
6.3.2 キューリーポイントパイロライザー (CPP) による オリノコタルの熱分解	149
6.3.3 オリマルジョンの連続熱分解	
①滞留時間の影響	151
②熱分解温度の影響	153
③反応器形状の影響	156
④熱分解時のコーク生成挙動	157
6.3.4 オリマルジョンの熱分解反応機構の推定	158
6.3.5 熱分解で生成したコークのガス化	
①生成コークの性状	159
②コークのガス化反応性	160
6.4 結論	162
参考文献	164
第7章 オリマルジョンの熱分解モデルの構築と熱分解シミュレーション	
7.1 緒言	165
7.2 オリマルジョンの熱分解モデルの構築	
7.2.1 オリマルジョンの熱分解の進み方	165
7.2.2 反応モデルの構築	
①反応量論式	166
②反応速度式	169
③設計方程式	170
④速度パラメータの決定	171
7.3 オリマルジョン熱分解シミュレーション	
7.3.1 本モデルの妥当性の評価	173
7.3.2 有用化学物質生成の最適条件の探索	178
7.4 結論	180
参考文献	182
総括	183
謝辞	186
本論文に関連する著者の発表論文	187

緒 論

1973年の第一次石油危機、さらにそれに続く2度の石油危機はエネルギーの有限性を痛感させた。私のように石油危機によるパニックを知らない世代でも、小中学校の授業においては30年後には石油がなくなるという話を聞き、子供ながら未来への不安をおぼえたものであった。石油危機に伴うエネルギー価格の高騰に直面して、我が国では多種多様な省エネルギー技術が開発・導入された。しかし、1985年以後、石油価格が安値で推移し始めるや否や、再びエネルギー消費量が増加し始めた。まさに、"喉元過ぎれば熱さ忘れる"である。

日本人一人当たりのエネルギー使用量は世界平均の約2倍、アメリカ、カナダ人のそれは世界平均の約5倍である。逆に、旧ソ連、東欧、中国や今後世界の人口の大部分を占めることになる途上国のエネルギー消費量は現在のところ著しく少ない。今後、これらの国の人々が日本人並のエネルギー消費水準に達することができるとすれば、エネルギーの需用は莫大な量になるであろう。人類はこのような大量のエネルギーを何によって賄おうとしているのであろうか。

石油や天然ガスがあと40～50年で枯渇するのは確実と言われている。枯渇しないとしても価格は大幅に上昇し、誰もが使えるエネルギーとはかけ離れた存在になってしまうであろう。遠い将来には安全な原子力やクリーンな太陽エネルギーが、必ずやエネルギー問題を解決するであろうが、来るべき21世紀は石油や天然ガスに代わる化石資源がエネルギー源の主役たらざるを得ない。それは具体的には石炭とオリノコタール、オイルサンドなどの超重油である。

石炭はエネルギー資源としての主役を一旦石油に譲ったが、埋蔵量12兆トン誇るまさに21世紀のエネルギーを支える貴重な化石資源である。しかし、石炭や超重油の使用には大量の炭酸ガス排出による地球温暖化の問題が絶えずつきまとう。今まさに、石炭やオリノコタールなどの重質炭素資源を効率的にかつクリーンに利用する技術の開発が、人類にとって緊急かつ重要な課題となっているのである。特に我々先進国こそ、これらの技術開発に早急に取り組まなくてはならない。

1 石炭熱分解反応の速度解析に関する既往の研究

石炭熱分解反応を制御し、合理的な石炭熱分解プロセスを開発していくには、石炭科学の側面からのアプローチと併行して速度論に基づいた定量化を実施していく必要がある。これまで、米国を中心に種々の熱分解反応モデルが提出されてきているが、初期のモデルはHoward ら^{1,2}の研究に代表される並列反応と拡散過程を組み合わせたものであった。これによって重量変化やタール収率は表現可能であるが、石炭の構造が全く考慮されていないためタールの分子量分布などを予測することはできなかった。これに対し、Gavalas^{3,4}は石炭を14種類の官能基の集合で表現し、これら官能基の解重合過程を確率的に表現するモデルを提出した。このモデルは石炭構造を考慮した熱分解反応のモデリングとして画期的なものであったが、取り扱いが非常に煩雑であるという欠点を持ち合わせていた。その後、このモデルの弱点を克服するモデルとして、Niksa^{5,6}によってFLASHCHAINモデル、Solomon ら^{7,8}によってFG-VDCモデル、Fletcher ら^{9,10}によってCPDモデルが提案された。これらのモデルは、いずれも石炭の骨格構造モデルを格子モデルで表し、それをベースに結合の切断を表現した非常に優れたモデルである。これらの熱分解モデルは、それぞれ多少の問題点はあるものの基本的に熱分解反応に伴う石炭の構造変化を表現できる。

これらのモデルの適用に際しては、結合の切断速度を定式化する必要がある。しかし、現在でも熱分解反応の速度定数、活性化エネルギーの値を正しく評価する方法が確立されているとは言えないため、精巧なモデルを構築してもどのような速度パラメータを採用するかが大きな問題となる。以下に、石炭熱分解反応の速度パラメータが従来どのように決定されてきたかを紹介する。

①単一反応モデル

初期のモデルは複雑な熱分解反応を単一の反応で近似するもので、揮発分Vの生成速度を次のように表現した。

$$\frac{dV}{dt} = k_0 \exp^{-E/RT} (V^* - V)^n \quad (0-1)$$

ここで、 V^* は石炭の中で熱分解によって揮発分に変化する量を、 V は時間 t までに生成した揮発分の量を表す。また、 T は絶対温度、 k_0 は頻度因子、 E は活性化エネルギーである。式(0-1)に基づいて、単一の昇温速度 a で測定された V 対 T の関係から k_0 と E 、 n を決定する方法（例：FreemanとCarrollの方法）が提案されている¹¹。

式(0-1)で $n=1$ の場合はいわゆる一次反応で、古くから石炭の熱分解反応の解析に用いられている。Fig.0.1に、多くの研究者が一次反応モデルを適用して、次式から決定した反応速度定数

$$\bar{k} = \frac{dV/dt}{V^* - V} \quad (0-2)$$

をAnthonyらが整理してアレニウスプロットした結果を示す¹²。研究者によっても \bar{k} の絶対値は大きく異なり、活性化エネルギーも8～200kJ/molと大きく異なっている。この理由は、石炭の種類や実験方法（昇温速度）が異なるためであるといわれている。これに対して三浦らは本来多くの反応からなる石炭の熱分解反応を単一の一次反応で解析すると、Fig.0.1のような結果が得られることを示した¹³。このことをFig.0.2に示すVan Krevelenらが測定した熱重量変化曲線¹⁴を例に

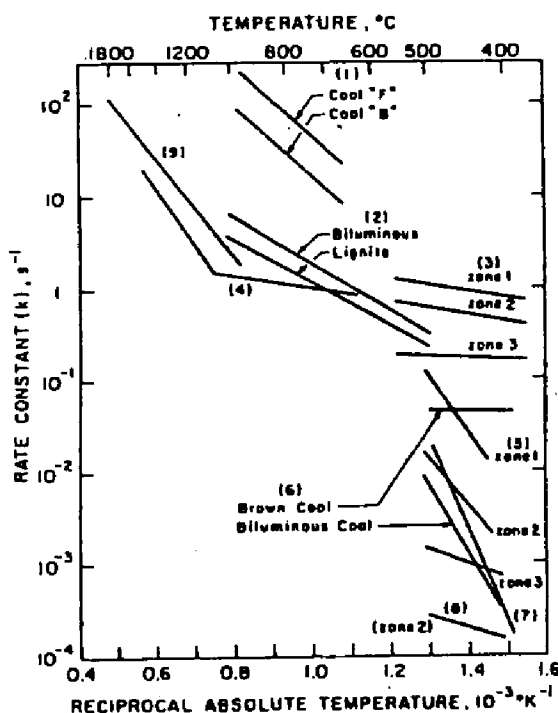


Fig.0.1 各種石炭の熱分解反応の一次反応速度定数のアレニウスプロット

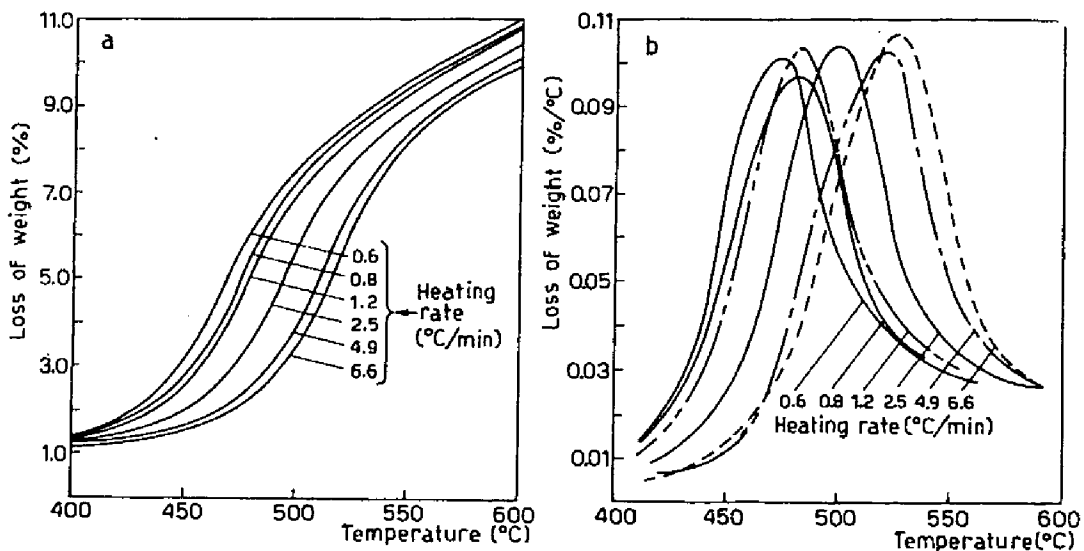


Fig.0.2 Van Krevelenらが異なる昇温速度で測定した瀝青炭の熱重量変化

示す。Fig.0.2から \bar{k} を決定してこれをアレニウスプロットするとFig.0.3のようになり、最大値をもつ曲線になる。さらにアレニウスプロットは昇温速度 a に依存し、 a が大きくなると \bar{k} は大きくなる。このようなアレニウスプロットから真の速度定数や活性化エネルギーを決定することはできない。

Friedman¹⁵は高分子の熱分解反応の速度式が一般的に

$$\frac{dV}{dt} = k_0 \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) (V^* - V) f(V/V^*) \quad (0-3)$$

で表されると考えた。 $f(V/V^*)$ は V/V^* の関数を意味し、一次反応の場合には1となる。この式にしたがえば V/V^* の等しい点では $f(V/V^*)$ は同じ値をとるから、異なる昇温速度で得られた \bar{k} を同一の V/V^* でアレニウスプロットすれば、その V/V^* に対応する活性化エネルギー E を決定できる。特に、単一の反応が起こっている場合には、異なる V/V^* におけるアレニウスプロットはお互いに平行になり、活性化エネルギーは一意的に定まる。この考えに従って、Fig.0.2から計算した同一の V/V^* における \bar{k} のアレニウスプロットをFig.0.3に破線で示す。この場合アレニウスプロットの傾

きは V/V^* が大きく
なるほど大きくなっ
ており、この石炭の
熱分解は単一の反応
では表現できないこ
と、 V/V^* が大きい
ほど大きな E が得ら
れることなどがわか
る。破線から決定さ
れた活性化エネルギ
ーの値は $200 \sim 300 \text{ kJ/mol}$ の範囲に
あり、一般に高分子
の熱分解で観測され
る値の範囲にある。

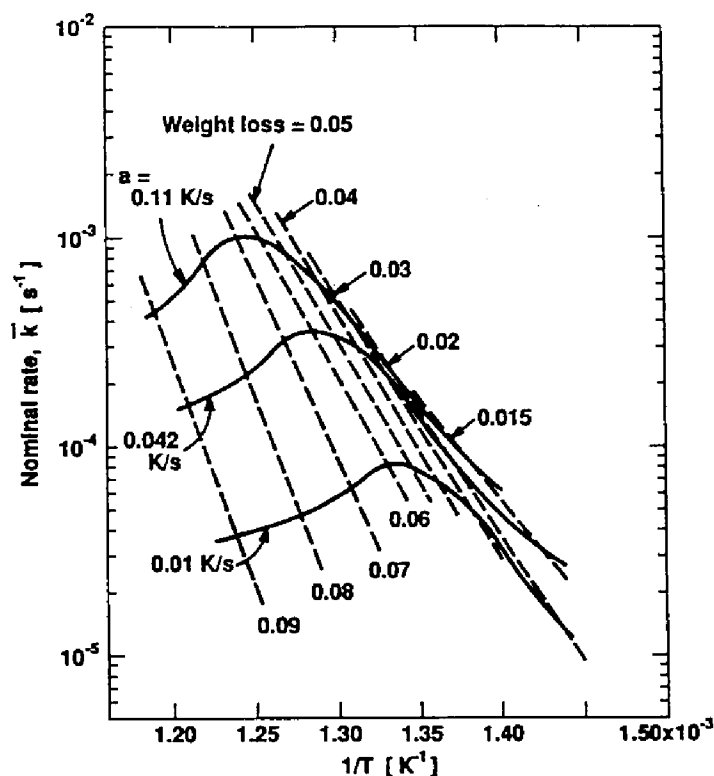


Fig.0.3 Fig.0.2から計算した一次反応速度定数のアレニウス
プロット (実線:同一の昇温速度, 破線:同一の V/V^*)

以上から、最低3つの昇温速度で実験を行い、同一の V/V^* で得られた \bar{k} をアレニウスプロットすれば、反応モデルに無関係にその V/V^* に対応する活性化エネルギーを決定できることが明らかになった。またFig.0.1で活性化エネルギーが異常に低いのは、単一の昇温速度での実験から \bar{k} を決定しているのが一因と推察された。

②有限個の並列一次反応モデル

このモデルは、各熱分解生成物はそれぞれ異なる一次反応によって生成すると考えるもので、揮発性生成物 i の生成速度を次式で表現する。

$$\frac{dV_i}{dt} = k_{oi} \exp \left(-\frac{E_i}{RT} \right) (V_i^* - V_i) \quad (0.4)$$

ここで、 k_0 、 E 、 V^* は炭種、生成物の種類により異なる。また、同一の生成物でも異なる機構で生成すると考えられる場合には異なる値を与える。 k_0 、 E 、 V^* の値はいくつかの石炭について決定されている^{16,17}。このモデルでは、個々の生成物の生成速度、収率を計算できるが、多くのパラメーターを石炭ごとにあらかじめ実験によって決定しておかなければならない点に難点がある。しかし、最近Serioら¹⁸は k_0 、 E は炭種によらず一定とみなし得ると報告している。

③ 無限個の並列一次反応モデル

②のモデルをさらに拡張して、活性化エネルギーの異なる無限個の一次反応が並列的に起こるとしたモデル (Distributed Activation Energy Model; DAEM) が提案され、一応の成功を収めている。このモデルでは V と時間 t の関係は次式で与えられる。

$$V^* - V = V^* \int_0^\infty \exp\left(-k_0 \int_0^t \exp^{-E/RT} dt\right) f(E) dE \quad (0-5)$$

ここで $f(E)$ は規格化された活性化エネルギー E の分布関数で

$$\int_0^\infty f(E) dE = 1 \quad (0-6)$$

を満足するように定義される。一般的には $f(E)$ をガウス分布で近似し、 k_0 に何らかの値(一定値)を与え、 $f(E)$ 中の平均活性化エネルギー E_0 と標準偏差 σ を、実験値に合致するように決定する方法が広く採用されている。

DAEMを用いると、熱分解反応に伴う V の変化を良好に表現できるが、頻度因子 k_0 を全ての反応に対して同一と考えている点と、天下り的に $f(E)$ にガウス分布を仮定している点に欠点がある。 k_0 を一定と置く限り、分布関数 $f(E)$ は k_0 の値に依存し、 k_0 が大きくなるにつれて E の大きい方へシフトする¹²。このことは、 k_0 を合理的に選定できないと、決定した $f(E)$ は単なるadjustableなパラメータに過ぎないことを意味している。

最近、三浦は、最低3つの昇温速度で熱分解実験を実施すると、 k_0 の値と $f(E)$ の

関数形をあらかじめ仮定することなく、頻度因子 k_0 、活性化エネルギー分布 $f(E)$ を決定できることを明らかにした¹⁹⁾。この方法によると、合理的に熱分解速度パラメータを決定できる。本法の詳細は第1章で述べる。

2 石炭の高効率熱分解法の開発に関する既往の研究

2.1 石炭の迅速熱分解法に関する既往の研究

石炭の迅速熱分解反応は、初期熱分解反応と二次的気相反応から成る。このうち、初期熱分解反応は数ミリから数十ミリ秒程度の非常に短い時間に完結する迅速な反応である。一方、二次的気相反応は生成したタール、炭化水素ガスなどの気相でのcracking反応である。この二つの反応過程は温度、圧力、昇温速度、雰囲気ガス等の操作条件に大きく影響される。

これまでに、石炭の迅速熱分解において揮発分、タール、BTX収率などを増加するために、初期熱分解反応を制御する試みが数多くなされてきている。最も一般に採用される方法は高圧高温水素下での熱分解、すなわち水素化熱分解である。確かにこの方法は20気圧以上の高圧水素下、 $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ もの高温では非常に有効で、たとえば70気圧の水素圧下で、接触時間を10秒程度にとると、揮発分は炭素基準で70%にも達し、生成物はメタンとBTX、オイルが主成分となる^{20, 21)}。しかし、これはチャーの一部が水素でガス化されているためで、厳密な意味では熱分解ではない。このことは、 ~ 20 気圧の水素下では、不活性ガス雰囲気での熱分解と同様、圧力が増すにつれて揮発分収率が減少することからも裏付けられる²²⁾。このように高圧水素雰囲気での熱分解は非常に有効であるが、水素は高価であるため、水素を用いないで、あるいはできるだけ温和な条件下で転化率、選択率を上げようとする試みがなされている。その中で、現在までに特に初期熱分解反応を制御して転化率を向上させるために試みられた方法のいくつかを以下に紹介する。それらは、その考え方から次の3つに大別される。

①反応性ガス中での熱分解

メタン^{23,24}、トルエン²⁵、メタノール²⁶雰囲気中で石炭を迅速熱分解し、H・ラジカルに加えてCH₃・、OH・ラジカルの供給を試みるものであるが、大幅な揮発分の増加には成功していない。しかし、低速昇温熱分解では、高圧のメタンに微量の酸素、NOを共存させた雰囲気では熱分解すると揮発分が増加することが報告されている²⁷。

②石炭の前処理

石炭を各種のガス（H₂、He、CO₂、H₂O）で前処理してから²⁸、あるいは水素供与性溶剤を石炭に吸着させてから²⁹熱分解する方法が提案されたが、その効果は明らかではない。Graffら³⁰は石炭を320～360℃で50気圧の水蒸気で処理してから引き続き同圧の水蒸気中で熱分解すると、揮発分と液収率が飛躍的に増加することを報告した。これは、前処理中に石炭のエーテル結合が一部解裂するためと考えられている³¹。しかし、最近多くの研究者がこの方法の追試を試みているが、必ずしも大幅な揮発分の増加は確認されていない³²。また、炭種によって効果が大きく異なることも報告されている³³。Ofosu-Asante³⁴らは石炭をアルキル化してから熱分解して大幅な揮発分の増加に成功している。また、褐炭に含まれるイオン交換性金属を除去してから熱分解すると若干揮発分が増加するとの報告もある³⁵。

③石炭に触媒を担持する方法

いくつかの試みが報告されているが、触媒は一般に二次反応にしか効果がない。しかし、高圧水素中での昇温速度の小さい熱分解では、MoS₂が大きな触媒作用をもつことが報告されている³⁶。また、最近CH₄とN₂Oの混合ガス中（混合比4：1）で、Li₂Oを15wt%添加して $\alpha = 60 \text{ K/min}$ で熱分解すると、揮発分収率が80%にも達することが報告されている³⁷。石炭にMoS₂を担持し、400℃において7MPaの水素中で1時間処理してから600℃で窒素中で熱分解すると液収率が20%も増えるとの報告³⁸もあるが、相当過酷な前処理法であり実用化には疑問がもたれる。

三浦らは初期熱分解を制御する方法として、石炭をテトラリンによって100～

250℃で膨潤処理し、これを迅速熱分解する方法（溶剤膨潤法）³⁹⁻⁴¹を提案した。この方法により、架橋形成反応の抑制が抑制されるとともに、ミクロ細孔内で水素供与反応が促進されたことから、石炭転化率は太平洋炭から調製した膨潤炭で56wt%、Morwell炭からの膨潤炭で67%に達した。さらに、二次気相反応を制御する方法として、各種の溶剤蒸気雰囲気中で石炭を迅速熱分解する方法を提案した（溶剤蒸気同伴法）^{42,43}。この方法は、同伴した溶剤蒸気の分解で生成した水素等のラジカルによって二次気相反応を制御するもので、溶剤種を変えることによって、水素ラジカル供与量とその速度を大幅に変えることができる。例えば、Morwell褐炭を2-メチル-1-プロパノール蒸気中で迅速熱分解することにより、BTX収率をこれまでの5倍強に当たる6.4wt%まで増加させることに成功した。さらに、初期熱分解反応と二次気相反応を同時に制御するために、上述の2つの方法を組み合わせた熱分解法を検討した。膨潤溶剤にテトラリン、同伴溶剤に2-メチル-1-プロパノールを用いて熱分解すると、チャー収率はテトラリン膨潤炭を窒素中で熱分解した場合と、BTX収率は原炭を2-メチル-1-プロパノール蒸気中で熱分解した場合とほぼ同じであり、二つの方法を複合化することにより転化率、BTX収率をともに増加させ得ることを明らかにした。

しかしながら、この方法は特に膨潤の操作が煩雑である。そこで、より実用的な方法として、膨潤に用いる溶剤と同伴する溶剤をあらかじめ石炭に添加しておく、すなわち石炭-溶剤スラリーを調製し、それを直接熱分解する方法を提案した⁴⁴。溶剤に安価なメタノールを用いた（石炭-メタノールスラリーの迅速熱分解）場合には、石炭の転化率を～10kg/100kg-coal、液収率を～20kg/100kg-coal、BTX収率を～8kg/100kg-coalも増加させることに成功した。また、石炭をスラリー化すると、触媒、水素供与性物質なども容易に添加できるし、石炭のハンドリングも容易になるなどの利点もある。さらに、この熱分解法は、高価な水素を用いない、反応条件が非常に温和（常圧）、種々のオプションが可能、石炭のハンドリングが容易など多くの利点を持っており、非常に合理的で工業化も容易な方法であると考えられた。しかし、この方法は褐炭などのメタノール中で大きく膨潤する石炭にしか適用できないため、多炭種に適用可能な高効率熱分解法の

開発が待たれている。

2.2 石炭の流体化（溶剤抽出）に関する既往の研究

石炭が固体であることが輸送や貯蔵などのハンドリングを困難にし、それが石炭の利用を妨げる一つ要因となってきた。この欠点を克服するために、石炭の流体化するいくつかの方法が提案されてきた。石炭-重油スラリー(COM)、石炭-メタノールスラリー(CMM)、石炭-水スラリー(CWM)等の石炭スラリーがその一例である。しかし、これらスラリーの安定化には高価な界面活性剤が必要である。たとえば、現在、石炭70%、水30%から成るCWMを製造できるが、これには石炭の粒度分布を厳しく管理するとともに、高性能で高価な界面活性剤を添加する必要がある。また、褐炭などの低ランク炭では、石炭中の水酸基やカルボキシル基の含酸素官能基の影響により、スラリーの安定性に大きな問題がある。そこで、これらの方法に対して、本論文では石炭流体化の方法として、溶剤による抽出に着目した。

溶剤による石炭の抽出は、石炭構造の解明を目的として、1940年代から現在まで数多くの研究者によって試みられてきている。たとえば、Marzecは“炭素含有率が80.7%の瀝青炭をジメチルホルムアミド、ピリジンなどの各種溶媒で室温での抽出を試みたが、無極性溶媒、アルコールではほとんど抽出されず（～1%）、極性溶媒でも抽出率は15%程度で、最大でも22%（エチレンジアミン抽出）であった。飯野ら⁴⁶はN-メチル-2-ピロリドン(NMP)とメタノールあるいはCS₂の混合溶媒を使うと、抽出率は純溶媒の場合よりも大幅に増加し、ZaoZhuang炭（86.9%C）では70%近くも抽出されることを見いだした。しかし、これは瀝青炭に限った現象で、褐炭、亜瀝青炭、無煙炭ではこの混合溶媒を用いても抽出率は高々数%であった。

石炭の溶剤による抽出率を増加するために様々な前処理が試みられてきている。石炭を軟化点以上(350～400℃)に加熱すると膨潤率、抽出率が上がることが知られている。Ouchiら⁴⁷は、この方法により赤平炭(81.2%C)のピリジン抽出率を50%にまで増加するのに成功した。また、還元アルキル化も試みられており、Givenら

⁴⁸はエチルアミン中で石炭をリチウム還元した後ピリジンで抽出した結果、瀝青炭では75%、亜瀝青炭では30%まで抽出率は増加した。Stenbergら⁴⁹は、カリウムの存在下、ヨウ化ブチルで石炭を処理したところ、ピリジン抽出率が瀝青炭では95~97%、亜瀝青炭では73%まで増加するのに成功した。

また、石炭を酸化して可溶化する方法も昔から試みられている。神谷⁵⁰はアルカリ水溶液中で酸素酸化を行い、酸化過程が

石炭 → 水不溶酸 → 水溶性芳香族酸 → 水、炭酸ガス

のような過程で進行することを報告している。アルカリとして炭酸ナトリウムを使った場合、58%の収率で水溶性芳香族酸が得られ、その水溶性芳香族酸の43%がベンゼンカルボン酸であった。Denoら⁵¹は40% HNO_3 で石炭を16~24h還流した結果、ベンゼンカルボン酸を主成分とする生成物を得た。さらに、Hayatsuら⁵²は $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ を使って酸化を行い、70% HNO_3 の時とは異なる32種の環状物（そのうち20種はSやOを含むヘテロ環）を同定した。さらに、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$ でも酸化を行った。これは HNO_3 や $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ に比べて穏やかな酸化である。この方法で瀝青炭と褐炭から80%以上の収率でメタノール可溶物を得た。

このように、石炭を高い抽出率で室温において抽出するには、非常に極性の強い高価な溶剤から成る混合溶媒を用いるか、非常に過酷な条件で石炭を前処理する必要がある。このため、これらの石炭の溶媒抽出による流体化を実用的なプロセスで用いることはできない。安価かあるいは石炭から回収できるようなベンゼン、ナフタレン誘導体等の芳香族系の汎用溶剤で抽出することが必要である。Iinoら⁵³はメタノール/ベンゼン混合溶媒で石炭の抽出を試みた。混合溶媒を用いることにより、褐炭、亜瀝青炭の抽出率は増加したが、その抽出率は最大でも5%程度であった。このように、室温において汎用溶剤で抽出できる方法は開発されておらず、その開発が待たれている。

3 オリマルジョンの有効利用法開発に関する既往の研究

3.1 オリマルジョンとは

南米ベネズエラ国オリノコ河流域に位置するオリノコベルトと称される堆積盆地にはオリノコタールと呼ばれる超重質油が大量に埋蔵している。可採埋蔵量は、Fig.0.4に示すように424億t（2670億バレル）にも達し、中東原油の可採埋蔵量の8割にも相当する。ベネズエラ石油公社はこの膨大なタール資源の有効利用を目指して開発を進めている。一方、日本、英国などは、エネルギー資源の多様化の観点からオリノコタールの発電用燃料としての利用に着目してきた。しかし、オリノコールが常温では固体であるために輸送やハンドリングが容易ではないことが、その大規模な開発に対する障害となってきた。ところが1980年代の中頃に、オリノコタールに水（27～31重量%）と少量の界面活性剤を加えてエマルジョン化する技術が完成され、オリノコタールを大量に利用できる可能性が開かれた。このエマルジョンは“オリマルジョン”と呼ばれているが、常温で粘度がC重油並（900cp以下）であるために⁴⁾、従来の石油技術及びインフラの転用、生産・輸送上

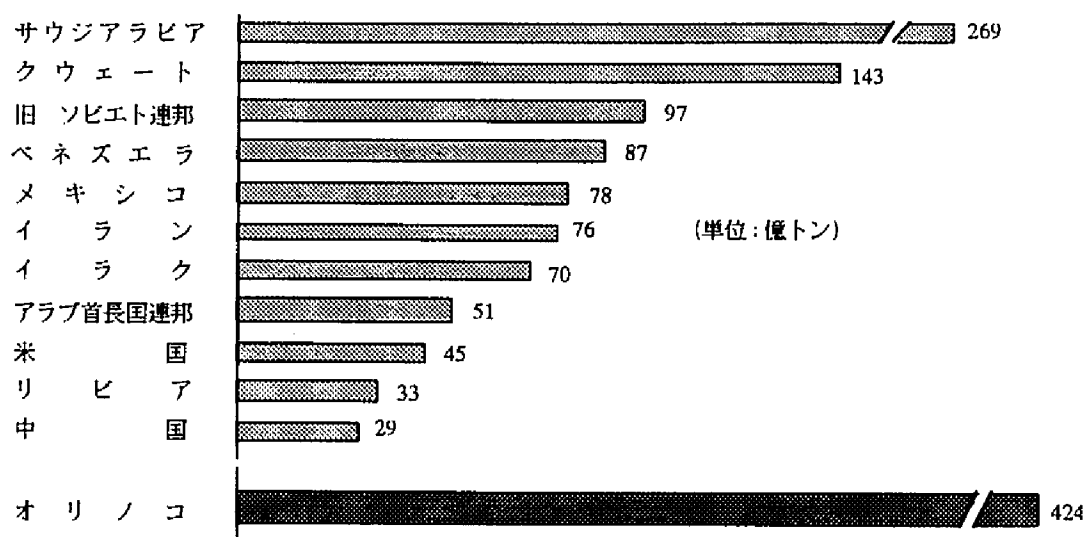


Fig.0.4 オリノコタールと原油との埋蔵量の比較(1992年)
(網掛けバー; 原油, 黒塗りバー; オリノコタール)

のコスト低減が可能になって、本格的な商業化への展望が開けた。

3.2 オリマルジョンの販売状況

①オリマルジョンの販売方針

ベネズエラ政府及び石油公社はオリマルジョンの販売方針を次の通り公表している。

- i) 発電用燃料市場に新規エネルギーとして販売する。
- ii) このため、販売価格は消費地における輸入石炭価格に競合しうるレベルとし、石炭市場にリンクして変動する。
- iii) 長期契約をベースにした安定供給を保証する。
- iv) オリマルジョンの品質安定性を契約上一定期間保証する。

②商業導入

オリマルジョンの生産・販売会社であるBITOR社は、1992年には世界中で800万トン／年の契約を締結しており、英国、日本においてオリマルジョンの本格導入がスタートした。さらにBITOR社は、1995年に約2000万トン／年、2000年に約4000万トン／年の販売を欧州・米国・アジア地区で実現すべく販売活動を展開中である。

3.3 発電用燃料としての総合評価

- ①埋蔵量が豊富であり、長期安定的な供給が期待できる。
- ②オリマルジョンの開発によりC重油並のハンドリングが可能となり、輸送面の硬直性が解消された。
- ③生産コストは極めて低廉であり、長期にわたってあらゆる化石燃料に対して価格面で競合が可能である。
- ④ベネズエラ側は非石油として、OPECの生産枠外と位置づけており、関税分類上2715瀝青質混合物と認定されている。
- ⑤石炭に比較すると建設費・運転費・所要土地面積・灰処理等において有利とな

ることが予想される。

3.4 既往の研究

1986年から1989年にかけて、世界のボイラーメーカー及び電力会社において燃焼試験が行われ、燃焼性、ハンドリング性、排煙・灰処理等につき数々の検討がなされた。

①ハンドリング

オリマルジョンは数ミクロン～数10ミクロンのオリノコタールの粒子の周りを水が取り込んだいわゆるOil in Water のエマルジョンである。オリマルジョンには微量の界面活性剤が混合されており、オリノコタール粒子の合体凝集を防止している。この水の効果により、粘度が大幅に低下し、基本的に重油と同等、常温にてハンドリングが可能となる。

オリマルジョンは非ニュートン流体としての流体挙動を示し、これはビチューメン粒子の径、及び分布、ビチューメン／水比率、せん断速度及び温度によって影響を受ける。同一のビチューメン／水比率の場合には、一定のせん断速度のもとでのオリマルジョンの粘度は平均粒径が減少するにしたがって増加する。同様に、一定の粒径の場合には分散相濃度が増加するにしたがって、粘度は増加する。またオリマルジョンは偽可塑性特性を有しており、せん断速度の増加により見かけの粘度は低下する。さらに、オリマルジョンの粘度は一般的には一定のせん断速度では、温度の上昇によって低下する。オリマルジョンは加熱し過ぎた場合安定性が大きく損なわれるので、温度をきわめて慎重にコントロールする必要がある。

②燃焼性

オリマルジョンは、適切な加熱及び蒸気噴霧式バーナーの使用によって、重油と同等の燃焼が可能である。また、火炎温度はHSC重油に比較しバーナー近辺にて若干低い、燃焼効率も重油と同等である。ただしバナジウム等の重金属分が多

く含まれているため、ボイラー内部に高・低温腐食を生じる恐れがある。ボイラーチューブのバナジウムアタックによる高温腐食についてはオリマルジョンに添加されているマグネシウムによる抑制効果があることが知られているが、バーナー付近を中心とする酸素不足領域（還元炎）中での高温硫化腐食を注意すべきである。特にNO_x規制のきびしい日本ではNO_x対策により酸素不足領域を促進すること及び効率向上のため超臨界圧ボイラー化により、この腐食が促進されることから慎重な検討が望ましい。

③環境対策

オリマルジョンの燃焼によるNO_x, SO_x, 灰塵の発生量は、共にHSC重油に比較して若干高いことが知られている。このため、脱硝装置、脱硫装置、電気集塵器等の採用または強化が必要である。但しいずれも従来技術の範囲で対処が可能であり、既存設備の改造で十分である。

わが国でも、電力業界を中心に実証試験が実施され、ハンドリング性、燃焼性については重油並の取り扱いが可能であることが確認されている^{55,56}。また、一部ではすでに実用化されつつある。しかし、オリノコタールの熱分解・ガス化、燃焼などに関する基礎的研究の結果はあまり報告されておらず、わずかにHikitaらがオリノコタールを500～1000℃、水素圧30気圧の条件下において水素化熱分解し、熱分解温度900℃においては64%の収率でメタンが生成すると報告している⁵⁷程度である。したがってオリマルジョンのより高効率な転換技術の開発には、オリマルジョンの熱分解及びそのガス化に関しての基礎的なデータを蓄積することが急務である。

4. 本論文の目的と内容

本論文は、重質炭素資源として石炭とオリマルジョンを念頭に置き、それらの高効率利用法の開発に取り組んだものである。第1編（第1～2章）では石炭の熱分

解反応の新しい速度解析法について述べ、第2編（第3～5章）では石炭構造を考慮した褐炭の高効率熱分解法の開発について述べる。そして、第3編（第6～7章）ではオリマルジョンの有効利用法について検討する。

第1章では、三浦が提案した新しい並列一次反応モデル（DAEM）を用いて19種類の石炭の熱分解反応を解析し、活性化エネルギー分布 $f(E)$ と頻度因子 k_0 を決定した。また、実験値との比較を通して、決定したパラメータの妥当性を検討するとともに、迅速熱分解へのDAEMの適用性を検討した。さらに、熱分解時におけるガス（ CO , CO_2 , H_2O , CH_4 ）およびタールの生成反応についても解析した。

第2章では、第1章で得られた活性化エネルギーと頻度因子の関係が石炭化度に対応して3つに相関式で整理できることを利用して、一つの昇温速度において熱分解実験を実施するだけでDAEM中の活性化エネルギー分布曲線を決定できる簡便法を提案し、その妥当性を検討した。

第3章では、過酸化水素水処理で溶剤に膨潤するサイトを多量に導入した褐炭とメタノール系の溶剤から調製したスラリーの迅速熱分解を試みた。そして、その熱分解挙動に対する酸化改質の程度および熱分解温度の影響を検討した。さらに、スラリー中に溶解している成分ならびに抽出残渣などの熱分解挙動を検討した。

第4章では、室温において石炭を流体化する方法として、まず酸化改質炭の極性溶剤による抽出について述べる。次に、石炭転換プロセスへの適用を検討するためにアルコールと石炭由来の汎用溶剤との2成分系溶媒による酸化改質炭の抽出を試みた。

第3章、第4章より褐炭を過酸化水素によって低温液相酸化するとメタノール系2成分溶媒に大部分が抽出されること、その抽出液は熱分解によって90%以上の転化率で揮発分に転換されることが分かった。そこで、第5章では、酸化改質した石炭を抽出し、その抽出液を熱分解する新しい熱分解法を提案するとともに、抽出液の熱分解に対する抽出物の濃度、抽出物の構造の影響を検討した。

第6章ではオリノコータル、オリマルジョンの熱分解・ガス化に関して基礎的な検討を行った。まず、キューリーポイントパイロライザーと連続式気流層型反応

結論

器を用いて熱分解を実施し、熱分解生成物に対する滞留時間と熱分解温度の影響を検討した。次に、オリマルジョンの熱分解において生成したコークを熱天秤を用いて、酸素、炭酸ガス、ならびに水蒸気をガス化剤としてガス化し、その反応性を亜瀝青炭（太平洋炭）のチャーの反応性との比較を通して検討した。

第7章では第6章の熱分解結果をもとに、オリマルジョンの熱分解反応を11種類の生成物から成る反応スキームで表現する反応シミュレーションモデルを提案した。そして、そのモデルを用いてオリマルジョンの熱分解生成物をシミュレートし、その妥当性を検討した。

【この章で用いた記号・略号】

V^*	総揮発分生成量[kg/kg]	V	揮発分生成量[kg/kg]
V_i^*	生成物iの総生成量[kg/kg]	V_i	生成物iの生成量[kg/kg]
\bar{k}	見かけの一次反応速度定数	k_0	頻度因子 [s ⁻¹]
E	活性化エネルギー[kJ/mol]	T	熱分解温度 [K]
t	熱分解時間 [s]	a	昇温速度[K/min]
R	気体定数[kJ/(mol・K)]		
$f(E)$	活性化エネルギー分布 [mol/kJ]		

参考文献

- 1) Howard, J. B., "Chemistry of Coal Utilization" 2nd Suppl. vol. (Elliott, M.A. Ed.) p.729 (1981).
- 2) Anthony, D. B. and Howard, J. B., *AIChE J.*, **22**, 625-656 (1976).
- 3) Gavalas, G. R. Cheng, P. H.-K. and Jain, R., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **20**, 113-122 (1981).
- 4) Gavalas, G. R., Jain, R. and Cheng, P. H.-K., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **20**, 122-132 (1981).
- 5) Niksa, S. and Kerstein, A. R., *Energy & Fuels*, **5**, 647-665 (1991).
- 6) Niksa, S. , *Energy & Fuels*, **5**, 665-673 (1991).
- 7) Serio, M. A., Hamblen, D. G., Markham, J. R., and Solomon, P. R., *Energy & Fuels*, **1**, 138-152 (1987).
- 8) Solomon, P. R., Hamblen, D. G., Carangelo, R. M., Serio, M. A. , and Deshpande, G. V., *Energy & Fuels*, **2**, 405-422 (1988).
- 9) Fletcher, T. H., Kerstein, A. R., Pugmire, R. J., and Grant, D. M., *Energy & Fuels*, **4**, 54-60 (1990).
- 10) Grant, D. M., Pugmire, R. J., Fletcher, T. H. and Kerstein, A. R., *Energy & Fuels*, **3**, 175-186 (1989).
- 11) 神戸博太郎, 小澤丈夫編, 新版熱分解, p58, 講談社サイエンティフィック(1992).
- 12) Anthony, D. B. and Howard, J. B., *AIChE J.*, **22**, 625 (1976).
- 13) 三浦孝一, 前 一広, 化学工学論文集, **20**, 733 (1994).
- 14) Van Krevelen., *Coal*, Elsevier, Amsterdam, P681 (1993).
- 15) Friedman, H. L., *J. Polymer Sci.*, Part C, No.6, 183 (1963).
- 16) Suuberg, E. M., Peters, W. A. and Howard, J. B., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **17**, 37 (1978).

- 17) Agarwal, P. K., Agnew, J. B., Ravindran, N. and Weinmann, R., *Fuel*, **66**, 1907 (1987).
- 18) Serio, M. A., Hamblen, D. G., Markham, J. R. and Solomon, P. R., *Energy & Fuels*, **1**, 138 (1987).
- 19) Miura, K., *Energy & Fuels*, **9**, 302 (1995).
- 20) Sundaram, M. S., Steinberg, M., and Fallon, P.T., DOE Report/METC 82-48 (DE82019435).
- 21) Borrill, P. A. and Noguchi, F., 55th Autumn Meeting of Inst. Gas Engrs Comm., 1404-1412 (1989).
- 22) Anthony, D. B. and Howard, J. B., *AIChE J.*, **22**, 625-656 (1976).
- 23) Steinberg, M. and Fallen, P. T., *Hydrcarbon Process.*, No. 11, 92-96 (1982).
- 24) Calkins, W. H. and Bonifaz, C., *Fuel*, **63**, 1716-1719 (1984).
- 25) Doolan, K. R. and Mackie, J. C., *Fuel*, **64**, 400-405 (1985).
- 26) Run-Cing Ren, Itoh, H., Makabe, M. and Ouchi K., *Fuel*, **66**, 643-653(1987).
- 27) Smith, G. V., Wiltowski, T. and Phillips, J. B., *Energy & Fuels*, **3**, 536-537 (1989).
- 28) Cypres, R. and Baoqing, L., *Fuel Process. Technol.*, **20**, 337-347 (1988).
- 29) Huettinger, K.J., Sperling, R.E., Proc., Int. Conf. on Coal Science, 699-702 (Maastrichr, 1987)
- 30) Brandes, S. D., Graff, R. A., Gorbaty, M. L. and Siskin, M., *Energy & Fuels*, **3**, 494-498 (1989).
- 31) Graff, R. A. and Brandes, S. D., *Energy & Fuels*, **1**, 84-88 (1987).
- 32) Khan, M. R., Chen, W. Y., and Suuberg, E., *Energy & Fuels*, **2**, 223-230 (1989).
- 33) Serio, M. A., Kroo, E., Charpenay, S., and Solomon, R., Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., **37**, No.4, 1681-1690 (1992).
- 34) Ofosu-Asante, K., Stock, L. M. and Zabransky, R. F., *Fuel*, **68**, 567-572 (1989).

- 35) Franklin, H. D., Cosway, R. G., Peters, W. A. and Howard, J. B., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **22**, 39-44 (1983).
- 36) Snape, C. E., Bolton, C., Dosch, R. G. and Stephens, H. P., *Energy & Fuels*, **3**, 421-425 (1989).
- 37) Maier, W. F. and Franke, R., *Fuel*, **73**, 5-9 (1994).
- 38) Bolton, C., Riemar, C., Snape, C. E., Derbyshire, F., and Terrer, M. T., *Fuel*, **67**, 901-905 (1988).
- 39) Miura, K., Mae, K., Asaoka, S., Yoshimura, T. and Hashimoto, K., *Energy & Fuels*, **5**, 340 (1991).
- 40) Miura, K., Mae, K., Asaoka, S., Yoshimura, T., Masuda, K. and Hashimoto, K., *Energy & Fuels*, **5**, 803 (1991).
- 41) 三浦孝一, 前 一広, 中川浩行, 内山元志, 橋本健治, 日本エネルギー学会誌, **71**, 107 (1992).
- 32) Miura, K., Mae, K., Murata, A., Sato, A., Sakurada, K. and Hashimoto, K., *Energy & Fuels*, **6**, 179 (1992).
- 43) 前 一広, 三浦孝一, 桜田清恭, 橋本健治, 日本エネルギー学会誌, **72**, 794 (1993).
- 44) 三浦孝一, 前 一広, 脇保英之, 橋本健治, 化学工学論文集, **20**, 926 (1994).
- 45) Marzec, A.; Juzwa, M.; Betej, K.; Subkowiak M.; *Fuel Process. Techn.*, **2**, 35-44 (1979).
- 46) Takanohashi, T.; Iino, M.; *Energy & Fuels*, **4**, 452-455 (1990).
- 47) Ouchi, K.; Makabe, M.; *Nenryo Kyokai-shi*, **57**, 249-258 (1978).
- 48) Given, P. H., Lupton, V., Peover, M. E., *Nature*, **181**, 1059 (1958).
- 49) Stenberg, H. W., Delle Donne, C. L., Pantages, P., Moroni, E. C., Markby, R. E., *Fuel*, **50**, 432 (1971).
- 50) Kamiya, Y.; *Fuel*, **42**, 353-358 (1963).

- 51) Deno, N. C.; Gregger, B. A.; Stroud, S. G.; *Fuel*, **57**, 455 (1978).
- 52) Hayatsu, R.; Winans, R. E.; Scott, R. G.; Moore, L. P.; Studier, M. H.; *Fuel*, **57**, 541-548 (1978).
- 53) Iino, M. and Matsuda, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 3290 (1984).
- 54) 竹本 克己, エネルギー・資源, **15**, 229 (1994).
- 55) 加藤 雄平, 田中 雅, 藤井 邦比古, 坂井 列, 佐田 哲朗, 三菱重工技報, **27**, 355 (1990).
- 56) 小倉 義己, 中部電力研究資料, **84**, 128 (1990).
- 57) Hikita, T., Takahashi, I., Tsuru, Y., *Fuel*, **68**, 1140 (1989).

第 I 編

並列一次反応モデルによる 石炭熱分解反応の速度解析に関する研究

第1章 並列一次反応モデル(DAEM)を用いた石炭熱分解反応の解析

1.1 緒言

石炭に代表される複雑な物質の熱分解では多くの反応が並列的に進行する。このような複雑な反応を解析するために、活性化エネルギーの異なる無限個の一次反応が並列的に進行するとしたモデル (Distributed Activation Energy Model; DAEM) が提案され、一応の成功を収めている¹⁶。しかし、従来DAEMを適用するに際しては、頻度因子 k_0 を全ての反応で一定と仮定するとともに、活性化エネルギーの分布関数 $f(E)$ をGauss分布で近似し、 $f(E)$ を規定するパラメータを実験値と合致する方法が採用されてきた。しかし、頻度因子 k_0 を一定とおくと、 $f(E)$ は k_0 の値によって大きく変化することが知られている¹⁹。さらに、活性化エネルギーが広範囲にわたって変化している場合には、頻度因子を一定と仮定することはできない。また、活性化エネルギー分布をガウス分布で近似できるとは限らない。

最近、三浦は最低3つの昇温速度で熱分解実験をするだけで、DAEM中の $f(E)$ と k_0 を簡便に決定する方法を提案した¹⁹。本章では、この方法を用いてアルゴンヌ標準炭を含めた19種類の石炭の熱分解反応を解析した。まず、総括の揮発分生成量に対する活性化エネルギー分布、頻度因子を決定した。次に、生成量の大きいガス成分とタールの生成反応を解析し、本方法の妥当性を検討した。

1.2 解析方法

ここでは、三浦の提案した方法を用いた。その概要を以下に紹介する。石炭の熱分解において無限個の不可逆一次反応が並列的に起こっているとすると、揮発性成分の累積生成量 V と時間 t の関係、および V の変化速度は

$$V^*-V = V^* \int_0^\infty \exp\left(-k_0 \int_0^t \exp^{-E/RT} dt\right) f(E) dE \quad (1-1)$$

$$\frac{dV}{dt} = V^* \int_0^\infty k_0 \exp^{-E/RT} \exp\left(-k_0 \int_0^t \exp^{-E/RT} dt\right) f(E) dE \quad (1-2)$$

のように表すことができる。ここで、 $f(E)$ は規格化された活性化エネルギー E の分布関数で

$$\int_0^\infty f(E) dE = 1 \quad (1-3)$$

を満足するように定義される。ここで、式(1-2)の見方を変えると、 dV/dt が、 k_0 、 E 、 T に加えて V/V^* の関数であるとみなすことができる。すなわち、

$$\frac{dV}{dt} = k_0 \exp^{-E/RT} (V^*-V) f(V/V^*) \quad (1-4)$$

のように表すことができる。これは、見かけの一次反応速度定数が E 、 T にくわえて V/V^* の関数であると考えることができるし、熱分解速度 $(dV/dt)/(V^*-V)$ が V/V^* 、 E 、 T に依存して変化するとも考えることができる。いま、最低3つの異なる昇温速度(a_1 , a_2 , a_3)で V 対 t あるいは V 対 T を測定し(Fig1.1)、各昇温速度に対して見かけの一次反応速度定数 $\bar{k}(V, E, T)$ を計算し、そのアレニウスプロットを実施する(Fig1.2)。同一の V では $f(V/V^*)$ は同じ値をとるので、同一の V でアレニウスプロットを実施すると、その V/V^* に対応する E を決定できる。いくつかの V において同様の操作を実施すれば E の V/V^* に対する変化を得ることができる。その結果を、 V/V^* を縦軸に、 E を横軸にプロットするとFig1.3のような曲線が得られる。 V/V^* はDAEMによると式(1-1)で与えられるが、式(1-2)中の被積分関数の指数部分を

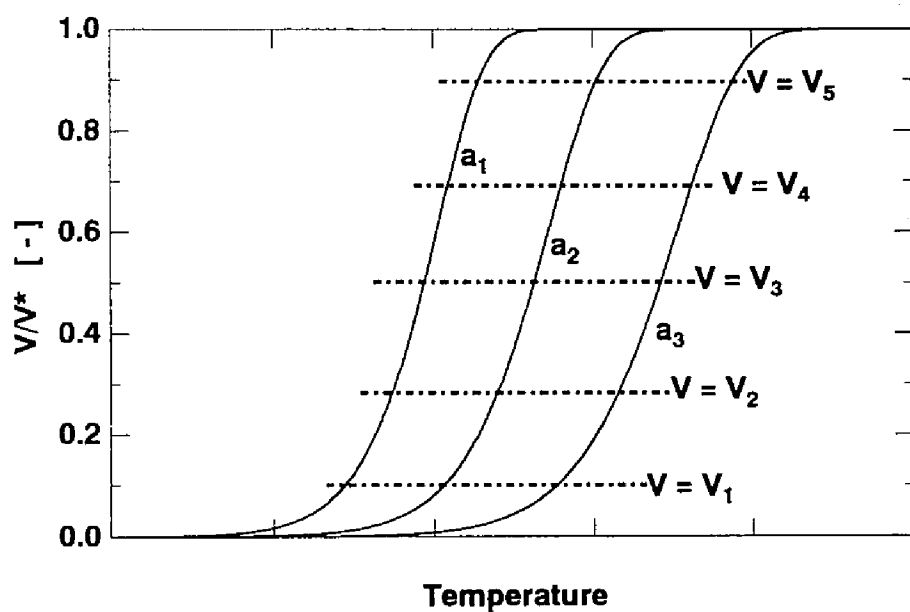


Fig.1.1 3つの昇温速度(a_1 , a_2 , a_3)で得られた熱分解曲線

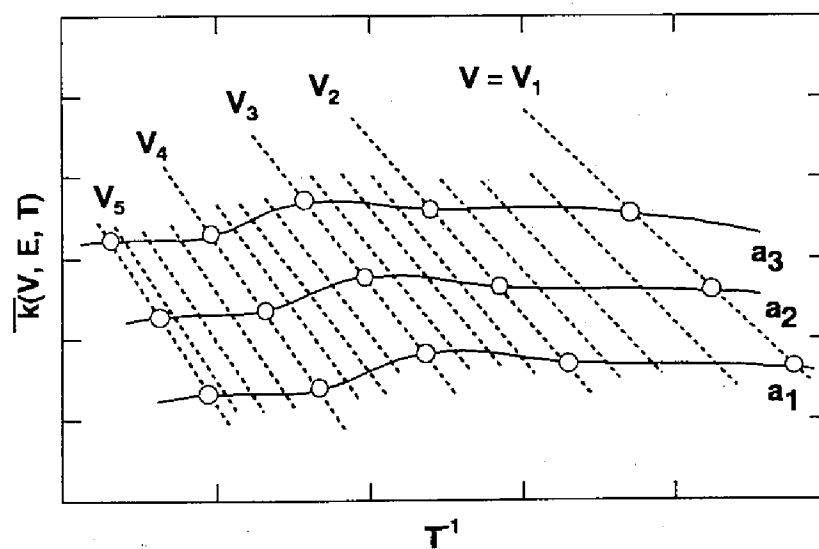


Fig.1.2 3つの昇温速度(a_1 , a_2 , a_3)で得られた見かけの一次反応速度定数のアレニウスプロット

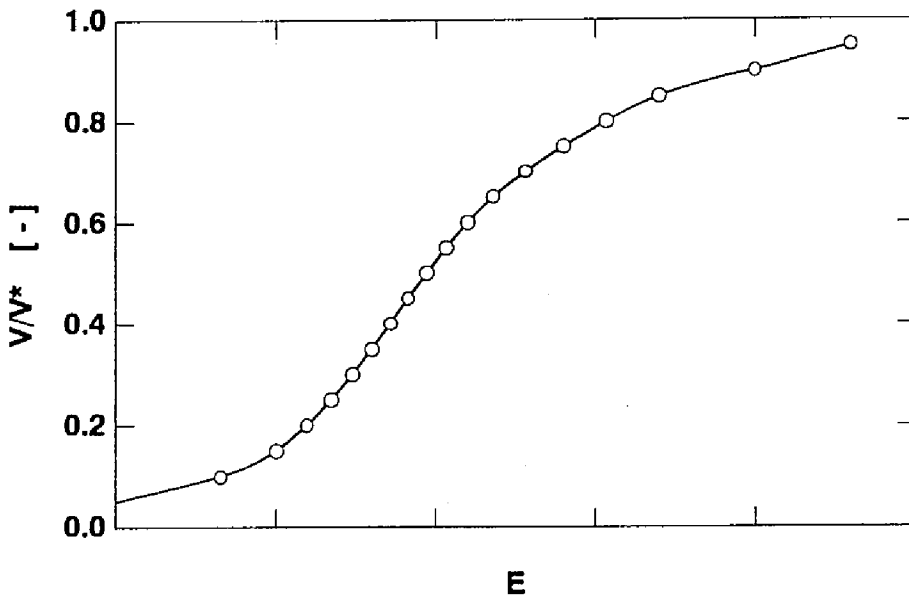


Fig.1.3 Fig.1.2のアレニウスプロットから得られた活性化エネルギーと V/V^* の関係

$$\Phi(E, T) = \exp\left(-k_0 \int_0^t \exp^{-E/RT} dt\right) \quad (1-5)$$

$$= \exp\left(-\frac{k_0}{a} \int_0^T \exp^{-E/RT} dT\right) \quad (1-6)$$

とおくと、この関数は0～1の範囲を E に対して単調増加、 T に対しては単調減少して変化する関数で(Fig.1.4(a))、一般に考えられる E, T の範囲では十分な精度で $E=E_s$ におけるステップ関数

$$\Phi(E, T) = U(E - E_s) \quad (1-7)$$

で近似できる。その結果、式(1-1)は

$$1 - \frac{V}{V^*} = \int_{E_s}^{\infty} f(E) dE \quad (1-8)$$

と変形できる。これをFig.1.4(c)に模式的に示す。今、任意の温度 T における Φ をFig.1.4(a)中の太線とすると、その温度における未反応率 $1 - V/V^*$ はFig.1.4(b)中の

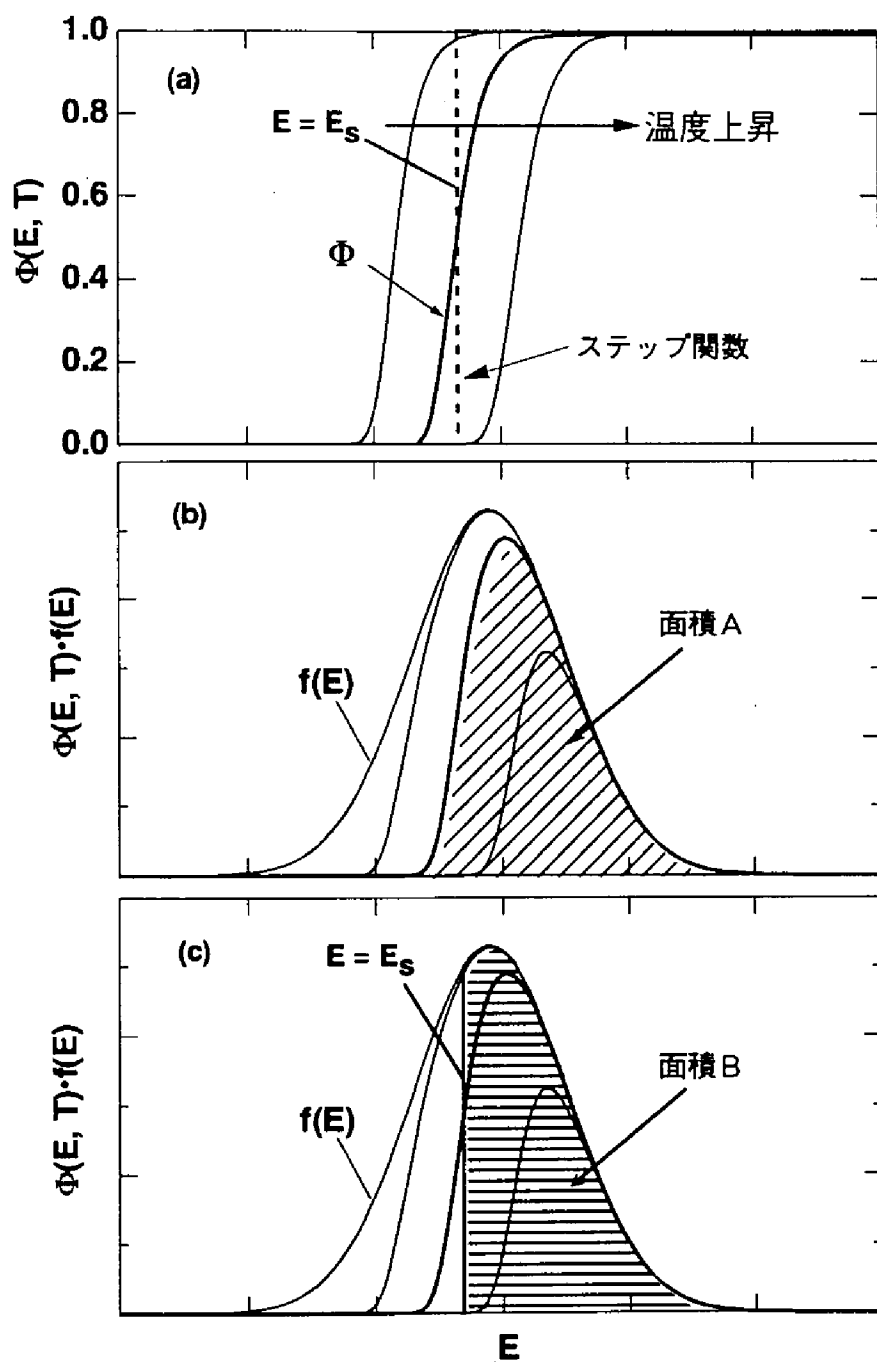


Fig.1.4 $\Phi(E, T)$ 関数と、 $\Phi(E, T) \cdot f(E)$ の温度・活性化エネルギーによる変化

斜線部の面積すなわち面積(A)で表される。ここで、 Φ をFig.1.4(a)中の破線のステップ関数で近似すると、このときの未反応率は、Fig.1.4(c)中の横線部の面積(B)で与えられる。すなわち、面積(A)と面積(B)が等しくなるように E_s を決定すれば式(1-8)が厳密な関係式(1-1)に対する精度よい近似式となる。予備検討の結果から

$$\Phi \approx 0.58 \quad (1-9)$$

が成立する E_s において ϕ をステップ近似することにより、近似的に式(1-8)が成立することがわかっている。このとき

$$\frac{V}{V^*} = 1 - \int_{E_s}^{\infty} f(E) dE = \int_0^{E_s} f(E) dE \quad (1-10)$$

の関係が成り立つことにより、Fig.1.3に示した V/V^* 対 E の関係を E で微分すれば直ちに活性化エネルギー分布関数 $f(E)$ を決定できる(Fig.1.5)。

次に、頻度因子 k_0 の値は次のようにして決定できる。式(1-6)の指数部の被積分関数をテーラー展開し、その一次の項までを考慮することにより式(1-6)は

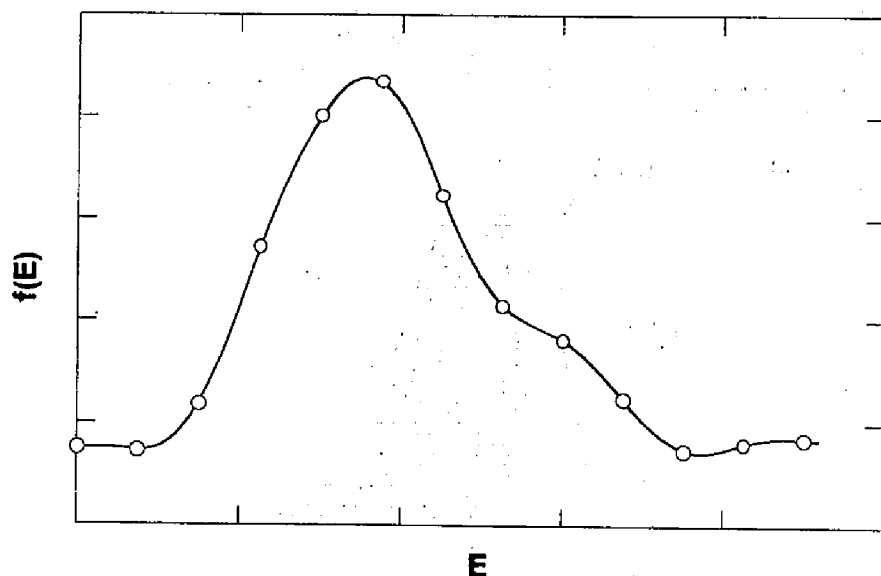


Fig.1.5 本解析法より得られた活性化エネルギー分布

$$\Phi(E, T) = \exp\left(\frac{k_0 RT^2}{aE} \exp(-E/RT)\right) \quad (1-11)$$

と近似できる。この式と式(1-9)から、 k_0 は次式で E と関係づけられる。

$$\frac{0.545aE}{k_0 RT^2} = \exp(-E/RT) \quad (1-12)$$

この関係を利用すると、各昇温速度 a に対して、 E と T が対応していることから、各昇温速度 a ごとに k_0 対 E の関係を求めることができる(Fig.1.6)。このようにして決定した k_0 対 E の関係は、解析法が妥当であれば昇温速度に依存しないはずである。

以上の議論から、活性化エネルギー分布 $f(E)$ と頻度因子 k_0 は次の手順に従って決定できる。

- ①最低3つの異なる昇温速度で V 対 $I(T)$ の関係を測定する(Fig.1.1)。
- ②各昇温速度において $\bar{k}(V, E, T)$ を計算し、それをアレニウスプロットする。

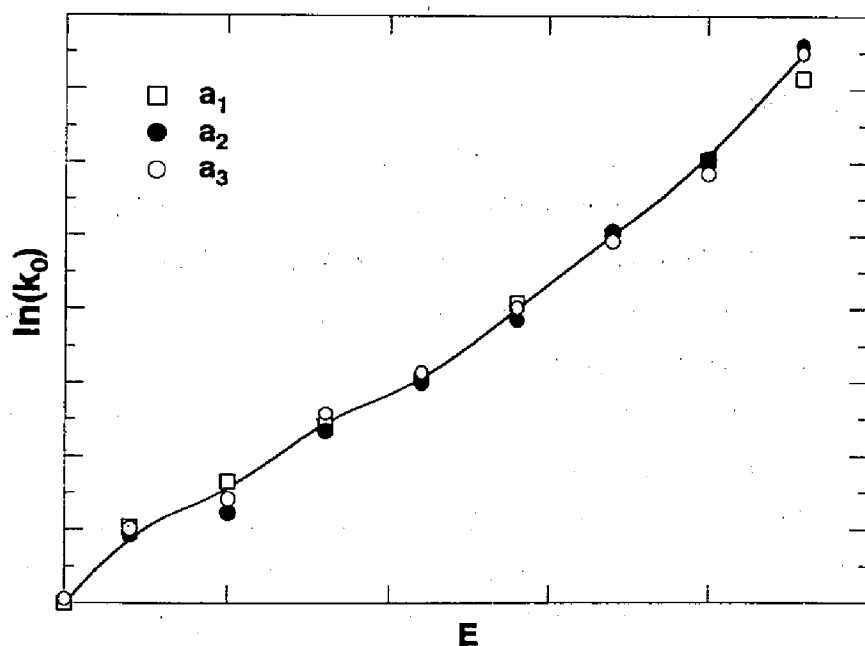


Fig.1.6 本解析法により得られた頻度因子 k_0

(Fig.1.2)

- ③ 同一のVにおける $\bar{k}(V, E, T)$ のアレニウスプロットの傾きより、そのV/V*に対応する活性化エネルギーEを決定する(Fig.1.3)。
- ④ V/V*対Eの関係をEで微分すれば $f(E)$ 対Eの関係が得られる(Fig.1.5)。
- ⑤ 式(1-12)より、各昇温速度ごとに k_0 対Eの関係を決定する。これらの平均値を真の k_0 対Eの関係として採用する(Fig.1.6)。

1.3 実験

1.3.1 試料

実験には炭素含有率が66～85%にある19種類の石炭を用いた。Table1.1に各石炭の元素分析値、工業分析値を示す。表中の上から8つの石炭までは米国の石炭研究機関の標準試料であるアルゴンヌ標準炭である。

1.3.2 熱分解実験

石炭の熱分解に伴う重量変化は熱天秤（島津TG-50）を用いて測定した。実験の方法を以下に示す。約2mgの石炭をヘリウム気流中において、3つの異なる昇温速度 a （=5, 10, 20K/min）で900℃まで加熱する。900℃において30min保持し、それまでに生成した揮発分を全揮発分 V^* として、重量 w と時間 t の関係を転化率 V/V^* と温度 T の関係に変換した。

数種類の石炭についてはキューリーポイントパイロライザー(日本分析工業JHP-2S)による熱分解も実施した。この装置で固有のキューリー点温度(T_c)をもつ合金で試料を包み、それを高周波加熱することによって、試料を3000K/sの速度で T_c まで加熱することができる。この装置を用いて、石炭を280, 386, 485, 578, 920℃まで昇温して10秒間保持した。V/V*の変化は920℃で生成する揮発分の量を V^* として計算した。

Table1.1 使用した石炭の元素分析値と工業分析値

Coal	Ultimate analysis [wt% d.a.f.]				Proximate analysis [wt% d.b.]		
	C	H	N	O(diff.)	FC	VM	Ash
Beulah-Zap (ND)	72.9	4.8	1.2	20.1	45.3	44.9	9.7
Wvodak (WY)	75.0	5.4	1.1	18.5	46.5	44.7	8.8
Illinois#6 (IL)	77.6	5.0	1.4	16.0	44.4	40.0	15.4
BlindCanyon (UT)	80.6	5.8	1.6	12.0	49.4	45.8	4.7
Lewinston-Stockton (ST)	82.5	5.3	1.6	10.6	49.9	30.1	19.8
Pittsburg#8 (PITT)	83.2	5.3	1.6	9.9	52.9	37.8	9.3
UpperFreeport (UF)	85.5	4.7	1.6	8.2	59.3	27.4	13.1
Pocahontas (POC)	91.0	4.4	1.3	3.3	76.6	18.6	4.8
Soya (SY)	66.1	5.2	1.5	27.2	43.4	41.7	15.1
Morwell (MW)	67.1	4.9	0.6	27.4	48.2	50.3	1.5
Baiduri (BD)	72.3	4.7	1.4	21.6	48.6	49.7	1.7
Onbilin(OB)	78.3	5.6	1.7	14.4	54.3	43.3	2.4
Taiheiyo(TC)	78.7	6.2	1.2	13.9	41.7	45.7	12.6
Ebeneza(EN)	81.2	6.1	1.6	11.1	46.3	38.9	14.8
Tiger Head(TH)	82.3	5.6	1.8	10.3	51.5	36.3	12.2
Tatung(TT)	82.7	4.7	1.1	11.5	60.3	29.7	10.0
Ensvutohson(ET)	82.8	5.6	1.5	10.1	51.3	37.2	11.5
Blair Athol (BA)	82.9	4.7	1.8	10.6	61.9	29.3	8.8
Newlands(NL)	85.9	4.9	1.7	7.5	57.7	27.0	15.3

1.3.3 石炭熱分解時に生成するガスの分析

熱分解に伴う生成ガスを熱天秤の出口から直接質量分析計（島津QP-2000）に導入して、 CH_4 , H_2O , CO , CO_2 （mass number 15, 18, 28, 44）の生成速度を連続的に測定した。さらに、これらのガス生成物とタール以外の成分の生成量は無視できると仮定して、石炭重量の減少速度からこれらのガスの生成速度を差し引き、タールの生成速度を算出した。

1.4 結果と考察

1.4.1 全揮発分の生成に対する活性化エネルギー分布 $f(E)$ と頻度因子 k_0

Fig.1.7、18に $a=5, 10, 20\text{K/min}$ において測定した揮発分 V/V^* 対温度 T の関係を示す。石炭の種類によって熱分解反応の始まる温度あるいは熱分解曲線の形状が大きく異なることがわかる。一般に、ランクの低い石炭ほど低温から分解していることがわかる。アルゴンヌ炭の中で最も炭化度の低いND炭の熱分解曲線の形状は他の石炭とは少し異なる。この石炭は最も低温から熱分解反応が始まるが、 1000K での V/V^* の値は最も小さい。同じく低ランクの石炭であるMW, SY, BDも同様の熱分解曲線を示し、これらの石炭は他の石炭とは熱分解メカニズムが異なることを示唆している。また炭化度の高い石炭(POC, NL)は比較的高温域で熱分解が起こっている。

Fig.1.7、1.8から、先に示した手順に従って各石炭の活性化エネルギー分布 $f(E)$ と頻度因子 k_0 を決定した。手順①～②にしたがって得られた見かけの一次反応速度定数のアレニウスプロット（実線）の一例として、Fig.1.9にWY炭の結果を示す。この図から、緒言で述べたように見かけの一次反応速度定数は昇温速度に依存することがわかる。このアレニウスプロットから活性化エネルギーを求めると以上に小さい値や $1/T$ が小さい範囲では負の値が得られることになる。手順③に従い、異なる昇温速度で得た一次反応速度定数を V/V^* の値が等しい点でアレニウスプロットをすると、Fig.1.9の破線が得られる。この破線から各 V/V^* に対応する活性化エネルギー E が計算できる。単一反応の場合はこれらのアレニウスプロットは平行になるが、Fig.1.9のアレニウスプロットの傾きは V/V^* が増加するにつれて急になっており、石炭の熱分解反応を単一反応で表現できないことがわかる。次に、得られた活性化エネルギー E に対して V/V^* をプロットすると V/V^* 対 E の関係が得られる。このようにして得られた V/V^* 対 E の関係を、アルゴンヌ標準炭に対してはFig.1.10(a)にその他の石炭に対してはFig.1.10(b)に示す。先述の手順④に従って、これらの曲線を図微分すると、活性

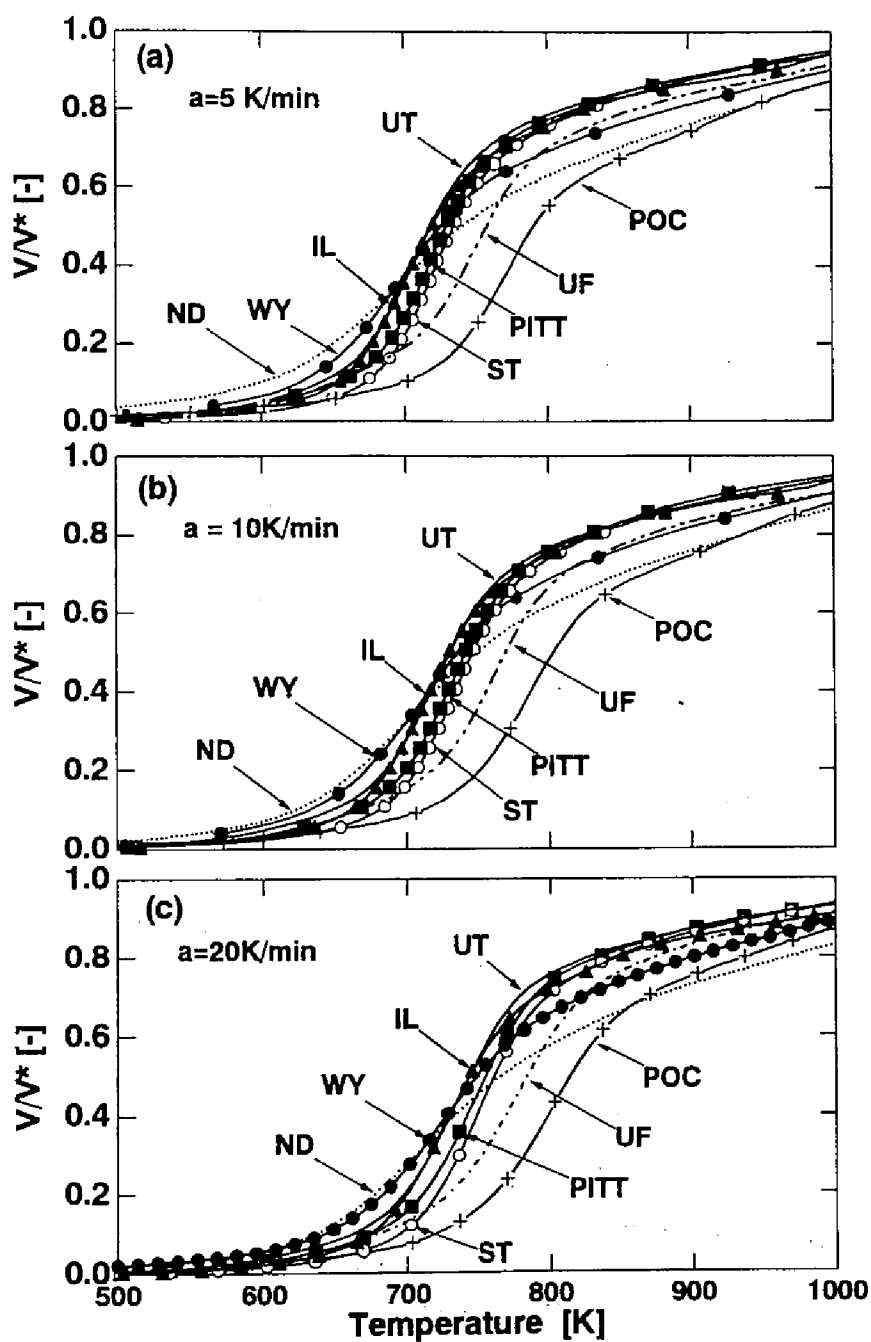


Fig.1.7 使用した石炭の $a=5, 10, 20 \text{ K/min}$ における熱分解曲線（アルゴンヌ標準炭）

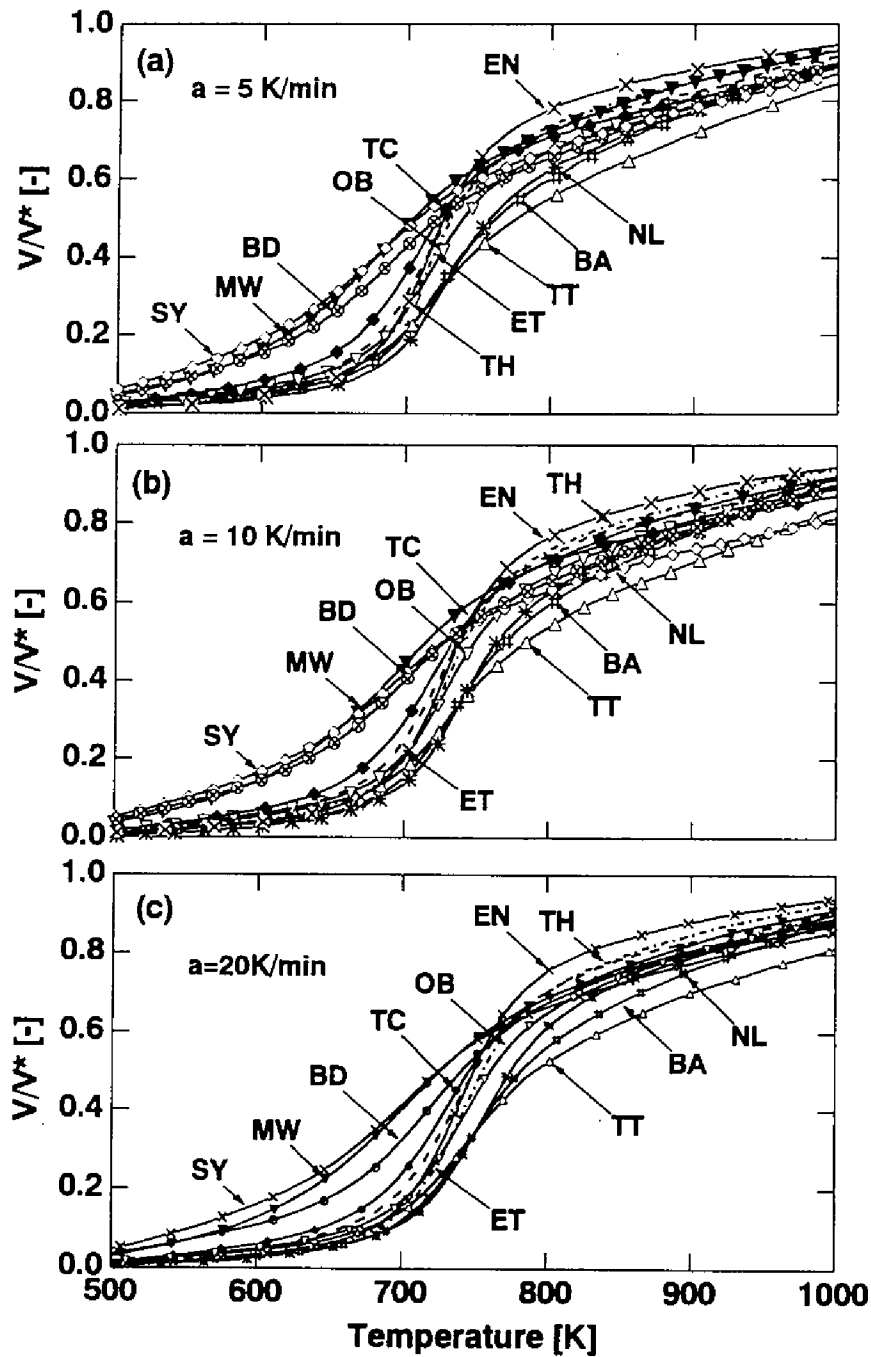


Fig.1.8 使用した石炭の $a=5, 10, 20 \text{ K/min}$ における熱分解曲線（その他の石炭）

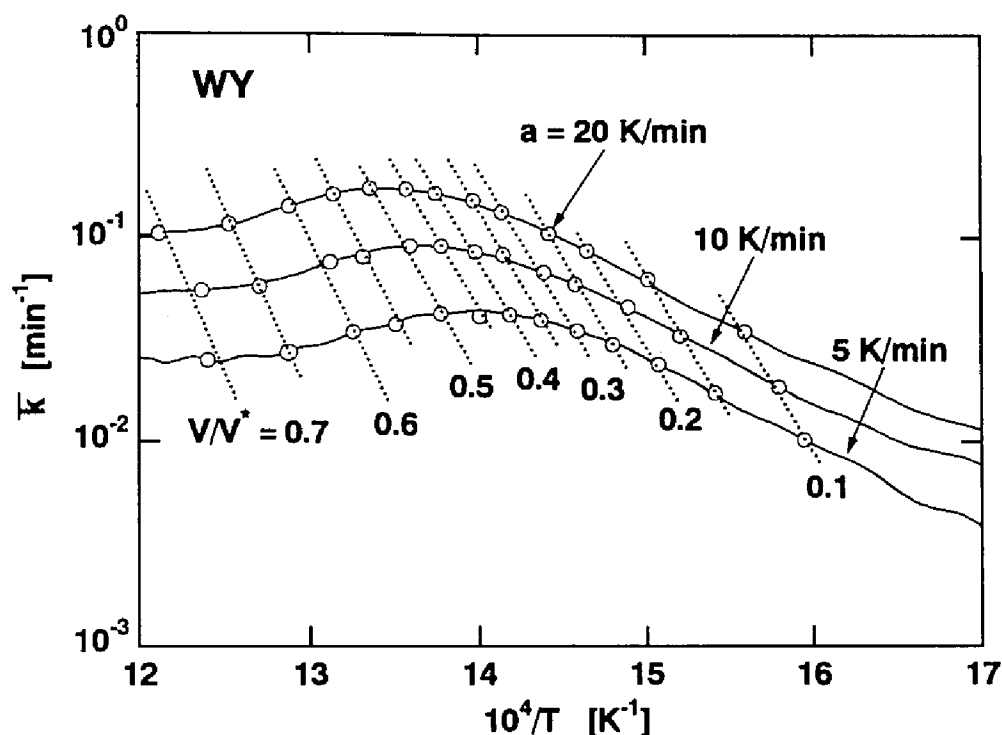


Fig.1.9 同一の V/V^* におけるアレニウスプロット (WY炭)

化エネルギーの分布曲線 $f(E)$ が得られる。得られた $f(E)$ をアルゴンヌ標準炭に対してはFig.1.11(a)に、その他の石炭に対してはFig.1.11(b)に示す。炭種により活性化エネルギー分布の形状は相当異なることがわかる。 $f(E)$ は $E=150\sim 400$ kJ/molの幅広い範囲で変化し、そのピーク値は $E=215\sim 300$ kJ/mol付近に現れる。これらの結果から、 $f(E)$ を単一のガウス分布で近似するのは無理があることは明らかである。アルゴンヌ標準炭に対しては $f(E)$ のピークに対応する活性化エネルギーの値が炭化度の増加とともに高エネルギー側にシフトしている。例えば、最も炭化度の低い石炭 (ND) では $E=220$ kJ/molの点にピークが、最も炭化度の高い石炭 (POC) では $E=280$ kJ/molの点にピークが存在する。これは、Fig.1.7、1.8の熱分解曲線に示されたように、高いランクの石炭ほど高温において分解することと良好に対応している。これらの結果は、ここで得られた $f(E)$ が石炭の構造を反映していることを示している。

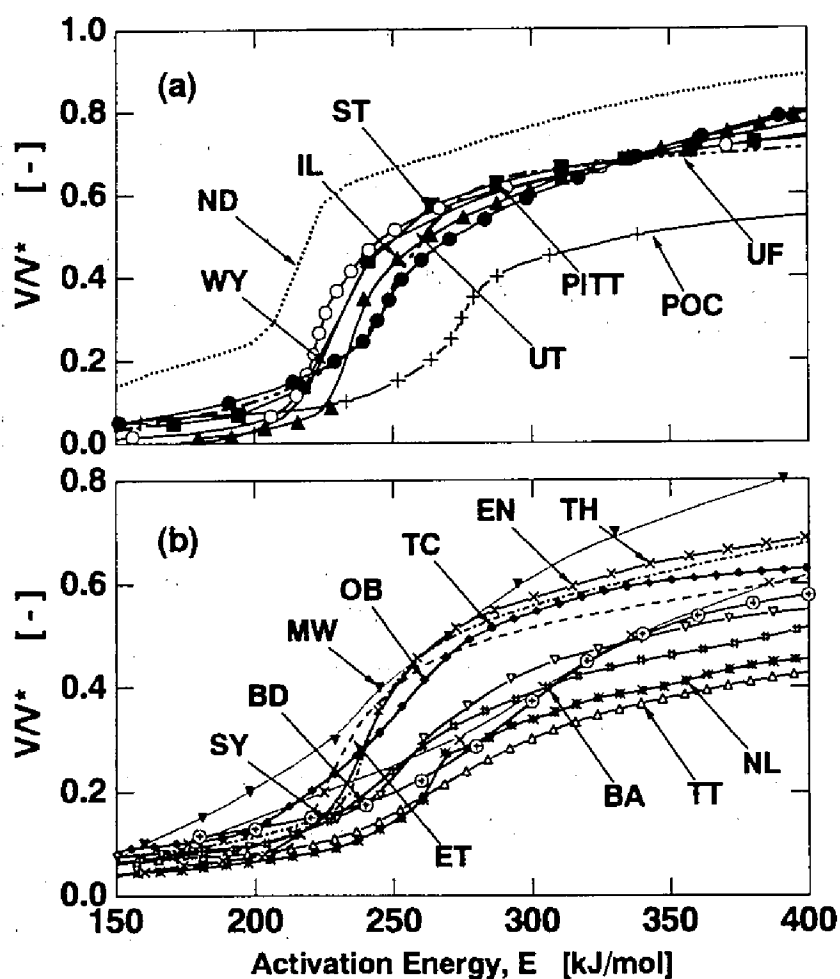


Fig.1.10 提案した方法により決定した19種類の石炭に対する V/V^* 対 E の関係

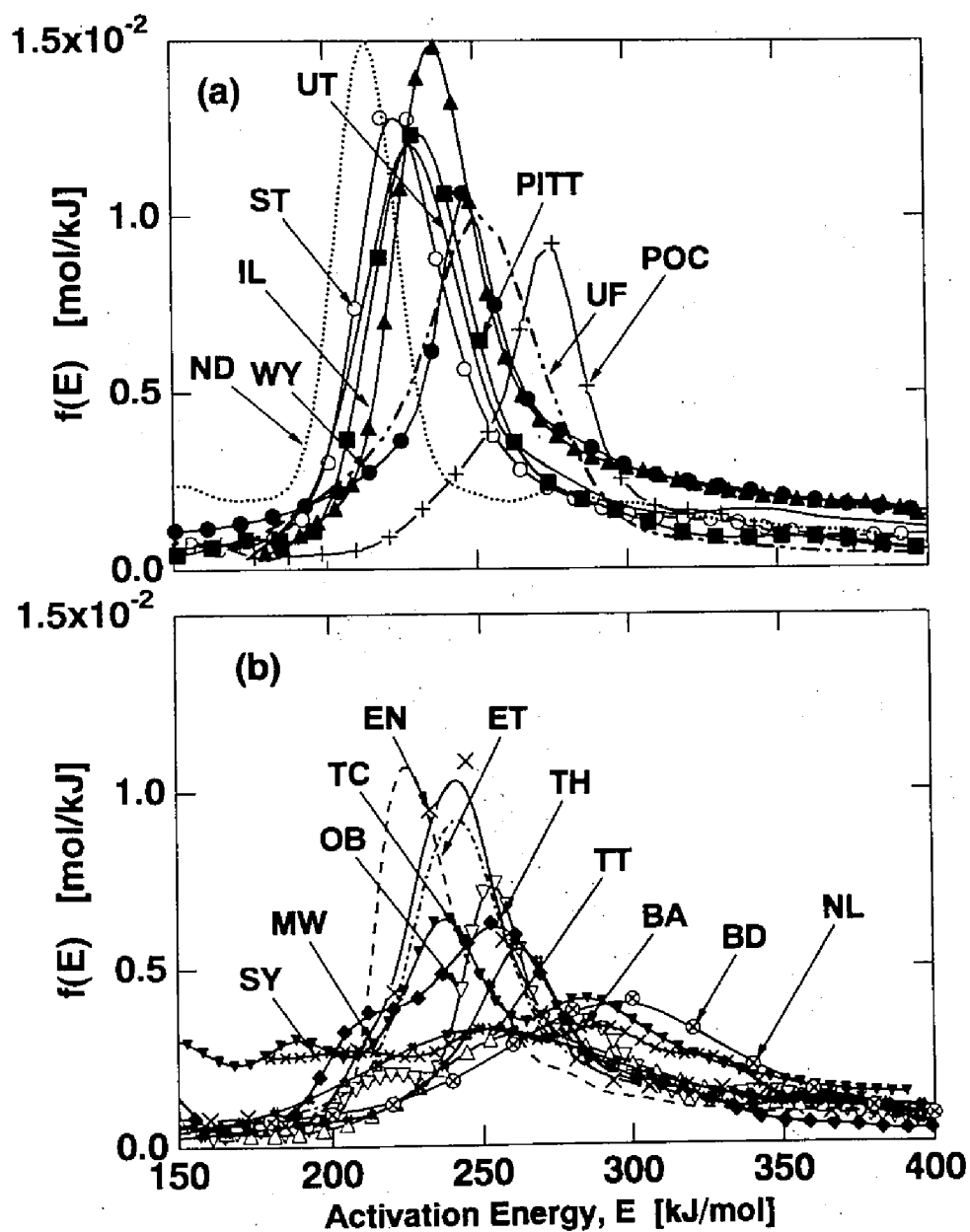


Fig.1.11 提案法により決定した19種類の石炭に対する $f(E)$ 対 E の関係

次に頻度因子 k_0 について検討する。Fig.1.12に手順⑤に従って計算した全ての石炭に対する頻度因子 k_0 と E の関係を示す。興味深いことに、3種類の低ランクの石炭MW, SY, BDを除くと、 k_0 対活性化エネルギー E の関係は石炭の種類にほとんど依存しない。同一の活性化エネルギーにおける頻度因子 k_0 の差は、これら

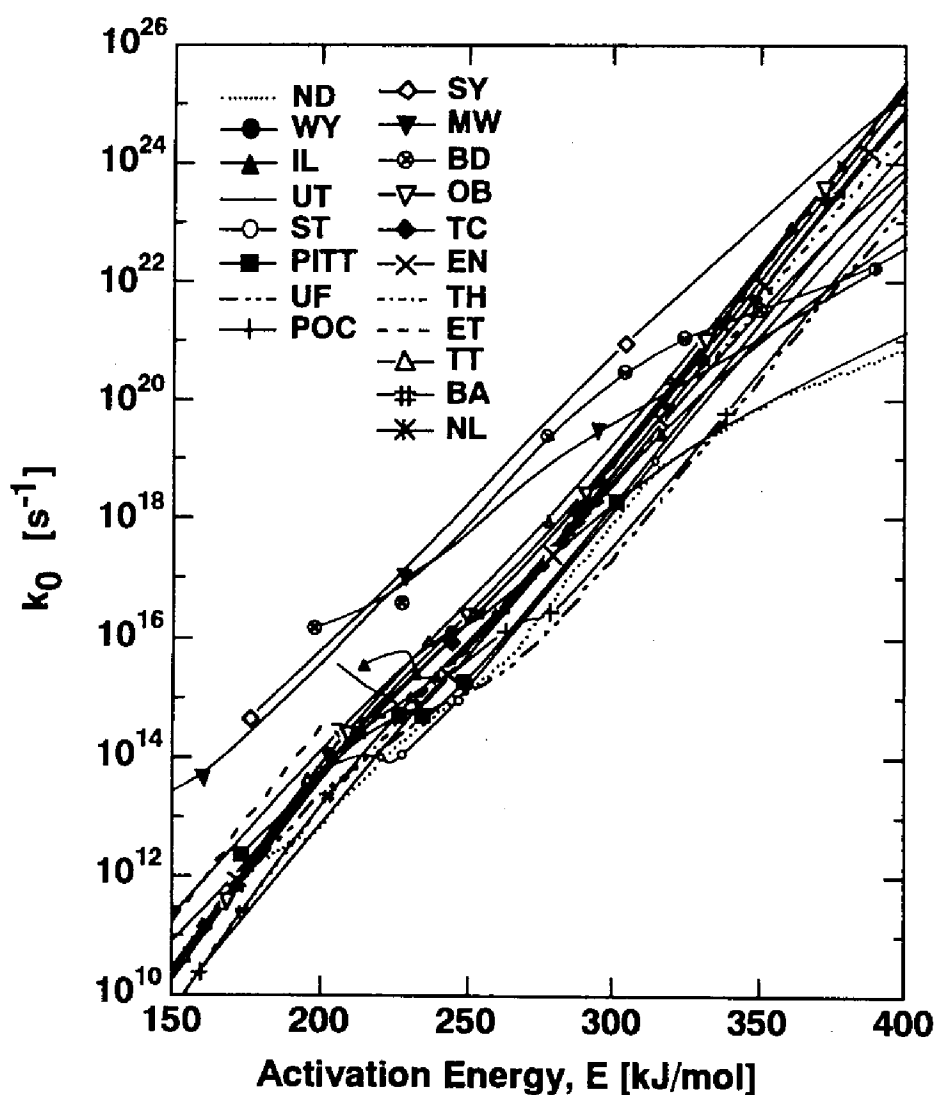


Fig.1.12 提案した方法により決定した19種類の石炭の k_0 対 E の関係

の低ランク炭を除いては高々2オーダーである。この結果は、これらの石炭の熱分解反応が同様の一次反応から成っていることを意味している。炭種による反応速度の違いは各々の反応の比率、すなわち活性化エネルギー分布 $f(E)$ が異なることによるものと考えられる。

頻度因子 k_0 の値は活性化エネルギーが150~400kJ/molと変化するに伴い、 10^{10} のオーダーから 10^{25} s^{-1} のオーダーまで変化し、 $\ln(k_0)$ と E の間にはほぼ直線関係が成立した。これは、石炭の熱分解反応において頻度因子と活性化エネルギーの間に次式に示す補償効果(compensation effect)が近似的に成立していることを示している。

$$k_0 = \alpha \cdot \exp^{\beta E} \quad (\alpha, \beta: \text{constants}) \quad (1-13)$$

さらに、これらの結果から、石炭の熱分解反応では頻度因子 k_0 を全ての反応において一定とする仮定が妥当でないことは明らかである。

1.4.2 本解析法で決定した速度パラメータの妥当性の評価

Fig.1.13に、MW炭について実測した熱分解曲線と、本解析法で決定した $f(E)$ と k_0 を用いて式(1-1)に従って計算した熱分解曲線との比較を示す。 $f(E)$ と k_0 の決定に用いた昇温速度($a=5, 10, 20 \text{ K/min}$)の熱分解結果のみならず、 $a = 3000 \text{ K/s}$ においても計算線と実験値は良好な一致を示している。これらの結果は本解析法の妥当性を明確に示している。さらに、本解析法により決定した速度パラメータが低速熱分解反応だけではなく迅速熱分解反応に対しても適用できることを示している。

Fig.1.14に、Burnhamら¹²が従来のDAEMを用いてアルゴンヌ標準炭の熱分解反応を解析した結果を示す。Burnhamらの結果では $f(E)$ の形状が非常にシャープであり、活性化エネルギーの範囲が狭くなっている。また、 $f(E)$ のピーク位置における活性化エネルギーの値が石炭の炭化度の序列にはなっておらず、高ランク炭であるPOCの活性化エネルギーの平均値 E_0 が220kJ/molと比較的小さな値であるのに対し、低炭化度炭であるND, WYがそれぞれ260, 280kJ/molと大きな値と

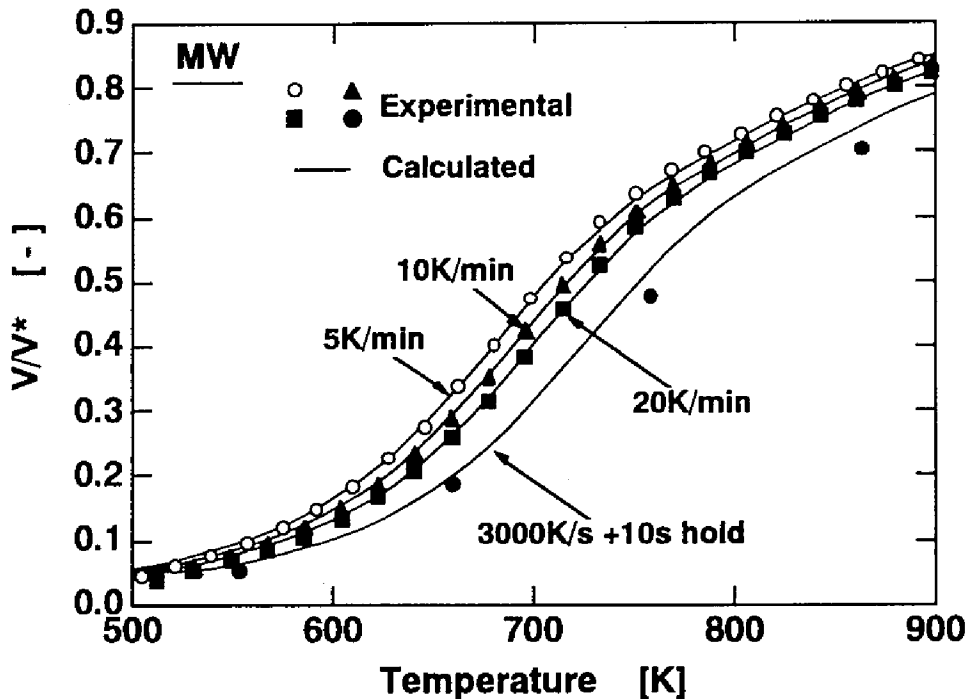


Fig.1.13 提案法から決定したパラメータを用いて計算した熱分解曲線と実験値との比較(MW炭)

なっている。Bunnhamらは、 k_0 の値は一定として各石炭に対して異なる値を与えているが、それは $1.5 \times 10^{12} \sim 1.9 \times 10^{18} \text{ 1/s}$ までの値をとる。Bunnhamらのような結果が得られるのは、ND炭の頻度因子をPOCの頻度因子よりも大きく設定しているためである。このように、従来法による解析では $f(E)$ の値は頻度因子 k_0 の値に大きく依存する。このことは、 k_0 の値の設定如何によっては、 $f(E)$ が単なるadjustableなパラメータになってしまうことを意味している。

1.4.3 各生成物の生成反応に対する活性化エネルギー分布 $f(E)$ と頻度因子 k_0

本解析法では、式(1-11)から各石炭に対して各昇温速度毎に活性化エネルギー E と温度 T の関係が得られる。この関係を利用すると、規格化した生成物 i の生

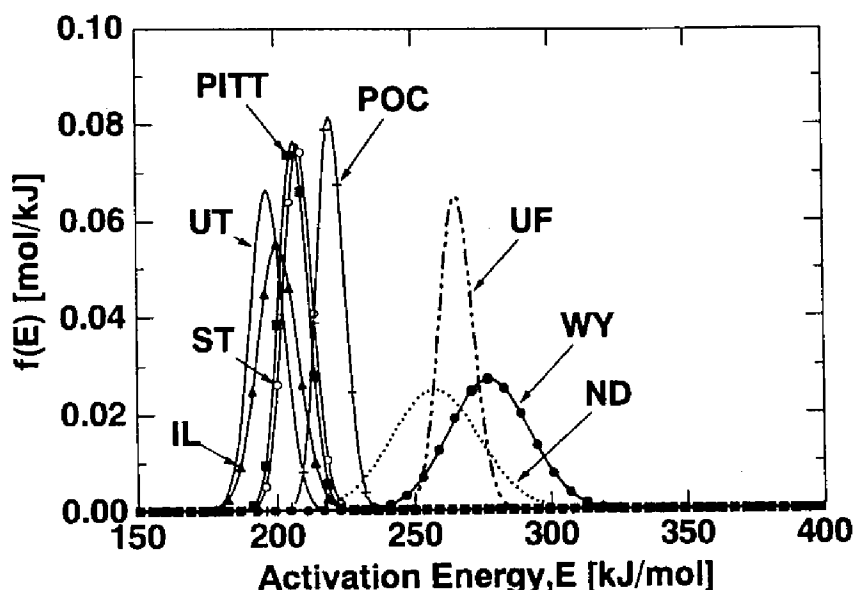


Fig.1.14 Bunnhamらが従来法により解析したアルゴンヌ標準炭の $f(E)$ 曲線¹²

成量 V_i/V_i^* と温度 T の関係を、 V_i/V_i^* と活性化エネルギー E の関係に変換できる。ここで V_i^* は生成物 i の最大生成量を表す。全揮発分生成量に対しての解析と同様に、 V_i/V_i^* と E の関係を E で微分すると、生成物 i が生成する反応についての活性化エネルギー分布 $f(E)$ が得られる。

Fig.1.15, 1.16に、アルゴンヌ標準炭について CH_4 , H_2O , CO , CO_2 , 及びタールの生成速度と温度の関係を示す。これらのガス生成速度と温度 T との関係を上述の方法にしたがって V_i/V_i^* と E との関係に変換した結果をFig.1.17, 1.18に示す。これらは、昇温速度 $a = 20 K/min$ で測定したガス生成速度と熱分解曲線を用いて決定したものである。まず、各ガス成分の $f(E)$ を比較すると、 H_2O と CO_2 に対する $f(E)$ のピークは比較的低い活性化エネルギーにあり、次にタールのピーク、それから CH_4 , CO のピークはタールと同じ位置に小さいピークが存在するが、さらに高活性化エネルギー域にも大きなピークが存在している。しかし、最もランクの低いND炭では、 CH_4 の $f(E)$ はタールの $f(E)$ と同位置に大きいピークが存在

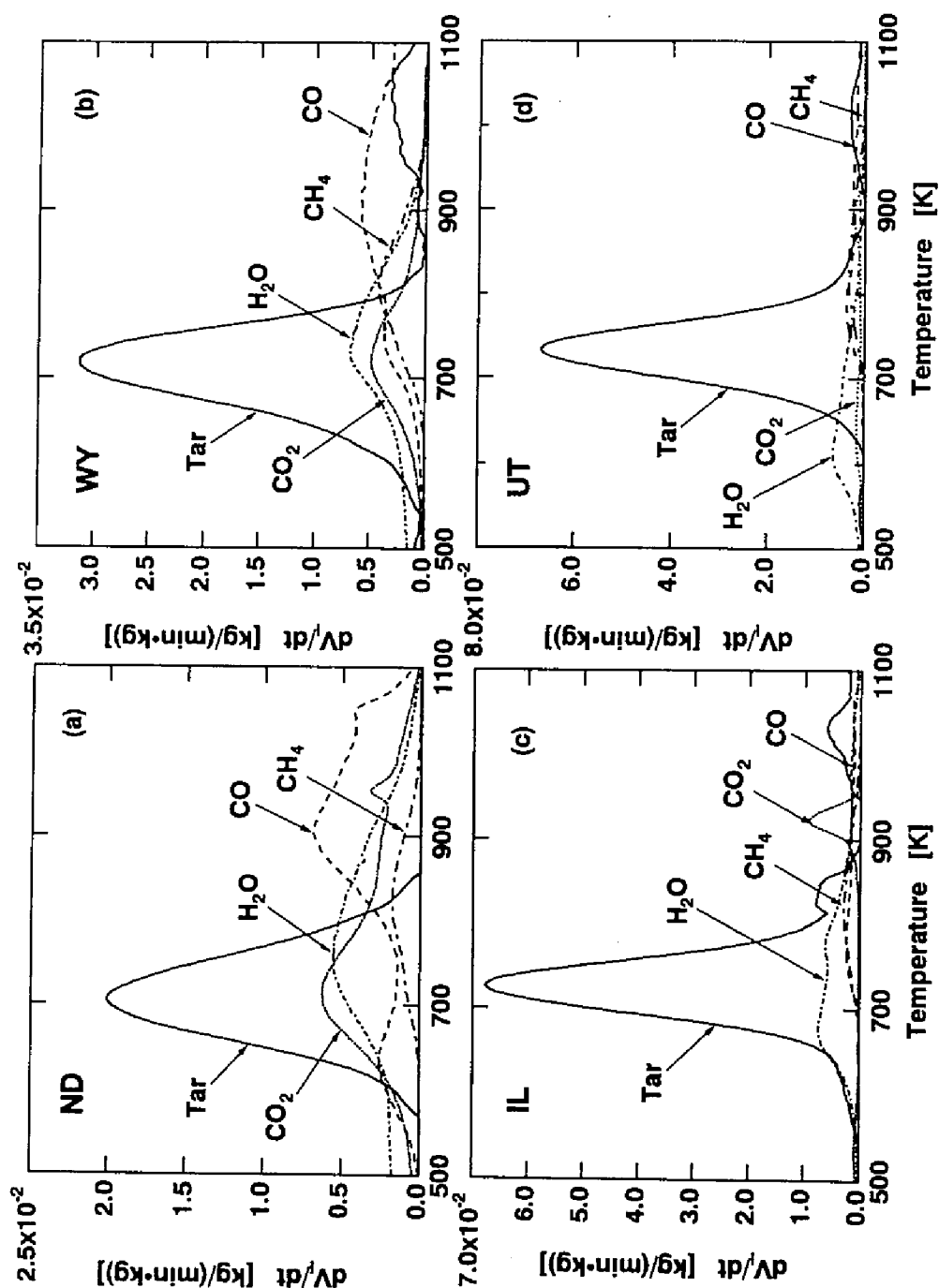


Fig.1.15 アルゴン中標準炭の熱分解に伴うガス生成速度 ($a = 20$ K/min) ①

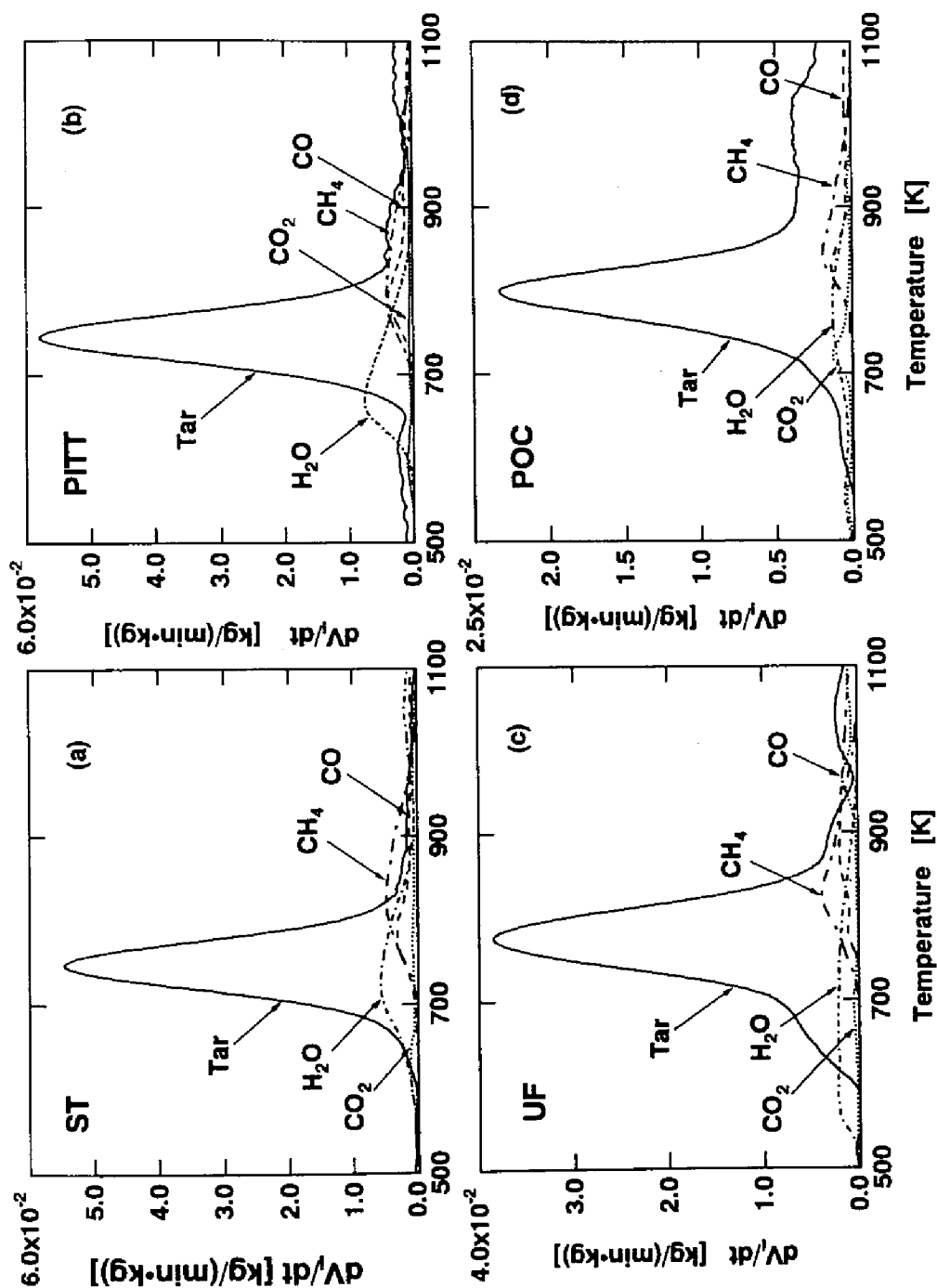


Fig.1.16 アルゴン中標準炭の熱分解に伴うガス生成速度($a = 20 \text{ K/min}$) ②

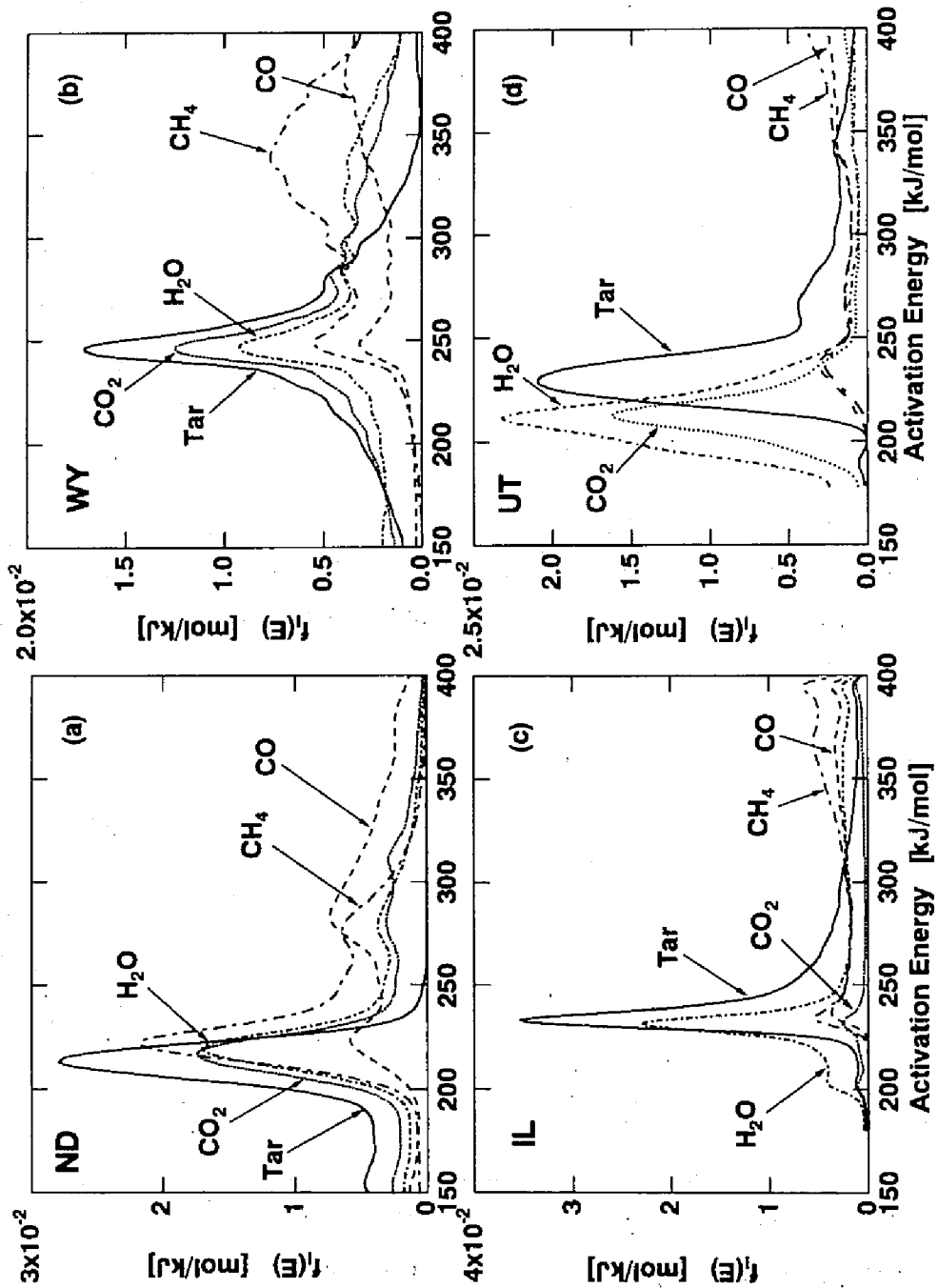


Fig.1.17 アルゴンヌ標準炭のガス生成反応に対する活性化エネルギー分布①

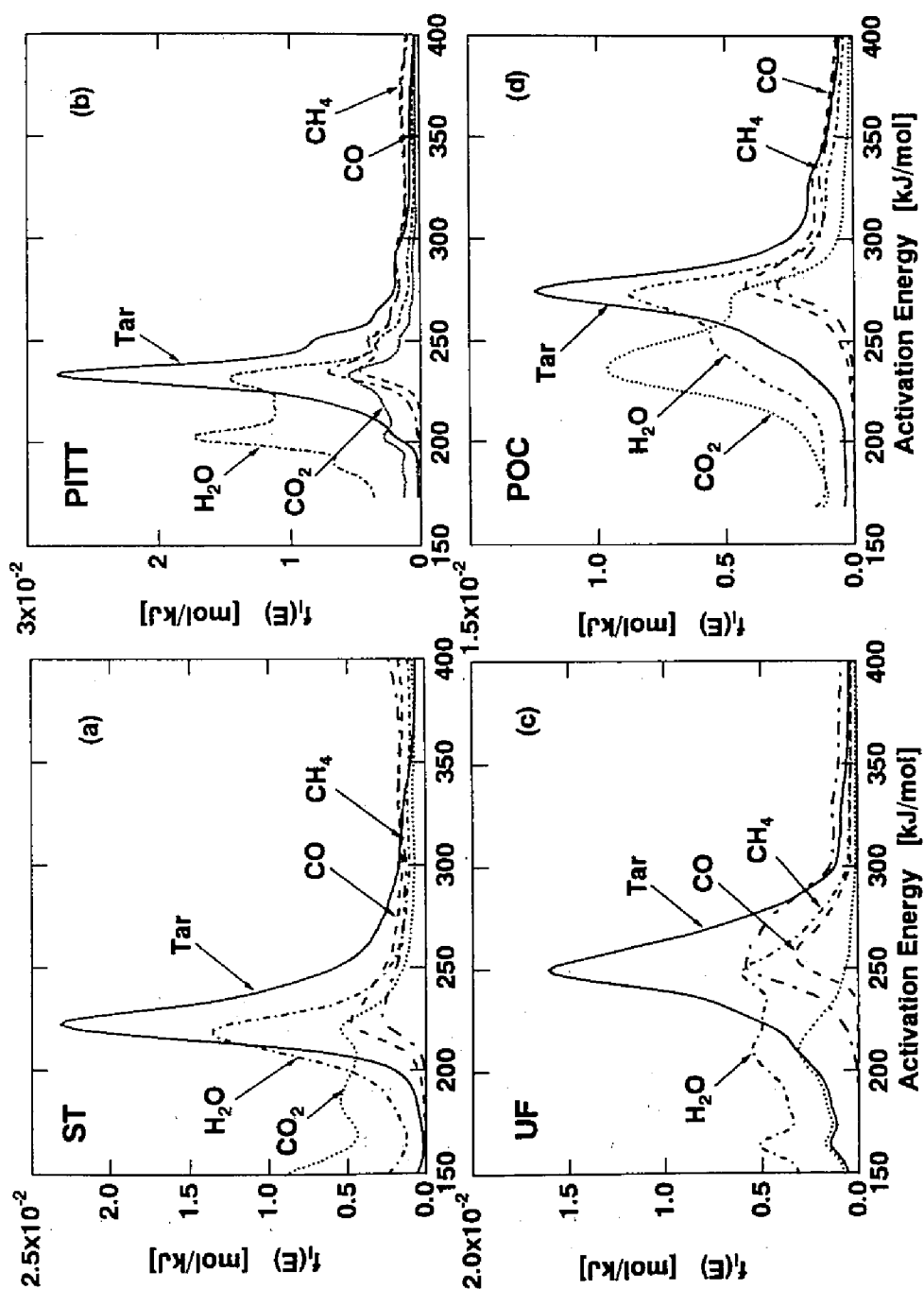


Fig.1.18 アルゴンヌ標準炭のガス生成反応に対する活性化エネルギー分布②

している。 H_2O と CO_2 の生成は低温における架橋形成反応と密接な関係があり、 CH_4 の生成は高温域における架橋形成反応と密接な関係があるといわれている¹³。これより、Fig.1.17, 1.18の結果は、タールの生成以前に H_2O , CO_2 を生成する低温架橋形成反応が起きており、タール生成後に CH_4 を生成する高温架橋形成反応が起こっていることを示している。

次に、炭種間において $f_i(E)$ を比較すると、タール生成反応の $f_i(E)$ に炭種による違いが最も明確に現れている。その $f_i(E)$ のピークにおける活性化エネルギーは、ND炭の210kJ/molからPOC炭の270kJ/molとほぼ石炭のランクに応じて増加している。一方、 CO , CO_2 , H_2O , CH_4 の生成に対する $f_i(E)$ は、Fig.1.15, 1.16に示したガス生成速度と温度の関係からもわかるようにND炭の CH_4 を除いては石炭によってピーク位置に大きな違いはない。これらの結果は、 CO , CO_2 , H_2O , CH_4 は主に官能

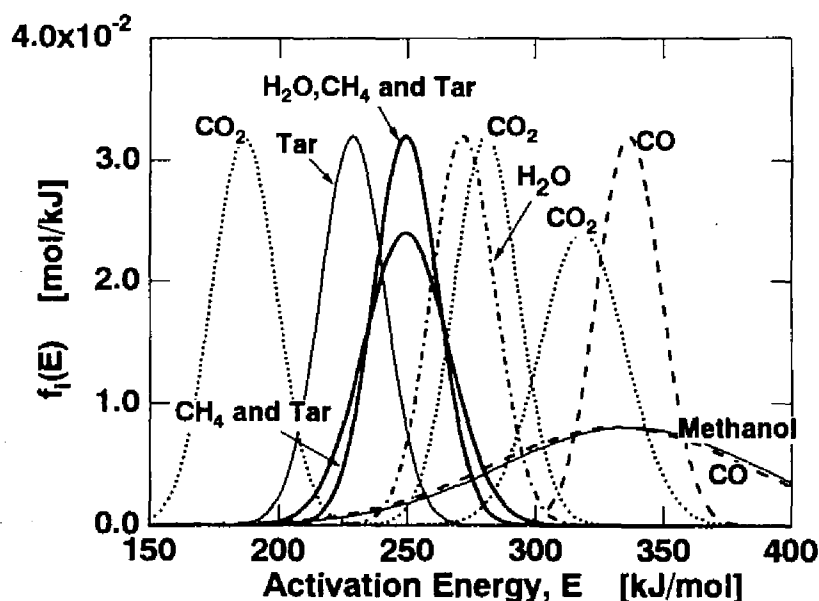


Fig.1.19 SolomonらがFG-DVCモデルで使用しているガス生成反応に対する活性化エネルギー分布

基の反応によって生成するため炭種間に比較的差はないが、タールの生成は石炭自身の構造に影響されるため炭種によって大きな差が生じたと説明できる。

Fig.1.19にSolomonら⁴のFG-DVCモデル中において用いられている $f(E)$ を示す。Solomonらの活性化エネルギー分布はかなりシャープであるが、Fig.1.17, 1.18に示す本解析法から決定した活性化エネルギー分布はかなりブロードである。しかし、活性化エネルギーの範囲はほぼ一致している。Solomonらはタールに対しても $f(E)$ は石炭の種類に依存しないとしている。しかし、本解析法による結果ではタールの生成に関しては炭種に大きく依存しており、石炭の熱分解反応をより忠実に表しているといえる。

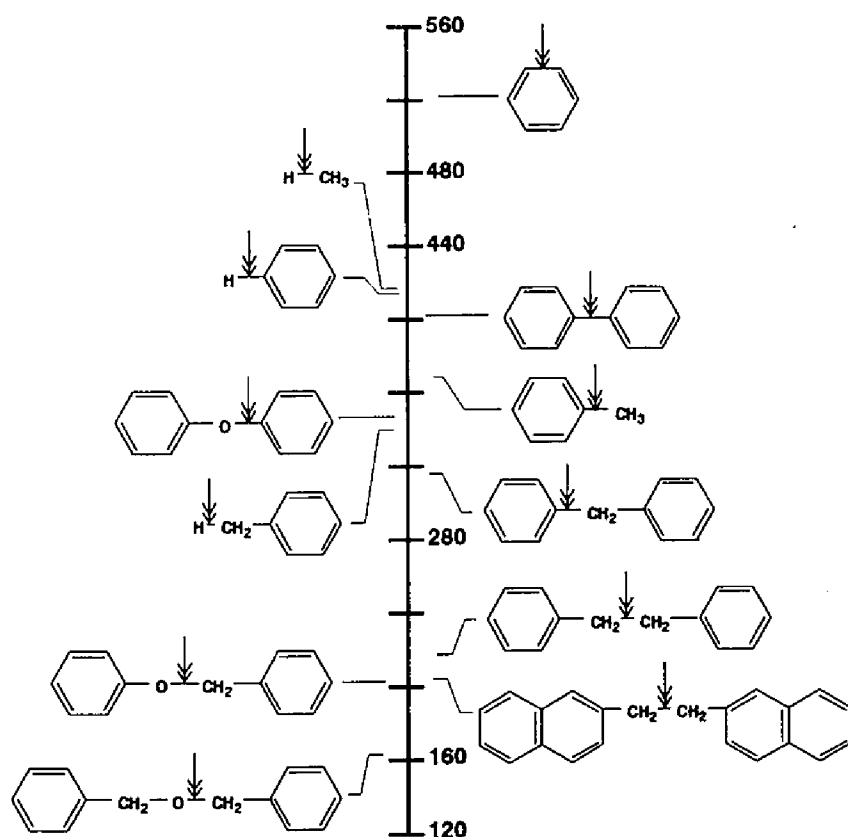


Fig.1.20 各種共有結合の結合解離エネルギー(kJ/mol)¹⁶⁾

また、ここで得られたタールの生成反応の活性化エネルギーは、Fig.1.20に示す石炭中に存在すると予測される共有結合の解離エネルギー¹⁶と大差なく、妥当なものといえる。

1.5 結論

並列一次反応モデル(DAEM)に含まれる活性化エネルギーの分布 $f(E)$ と頻度因子 k_0 を決定する新しい方法を用いて19種類の石炭の熱分解反応を解析した。その結果、

- ① 活性化エネルギーの分布 $f(E)$ は $E = 150 \sim 400 \text{ kJ/mol}$ の範囲に広がり、一つのGauss分布では表すことができないことを明らかにした。
- ② 頻度因子 k_0 は E の増加に応じて、 10^{19} から 10^{25} s^{-1} まで増加した。 k_0 を全ての反応に対して一定と仮定するのは石炭の熱分解反応の場合には無理があることが分かった。
- ③ $f(E)$ の形状は炭種によって大きく異なるが、 k_0 と E の関係は数種類の低ランク炭を除いては炭種に依存しないことが分かった。
- ④ 熱分解曲線の実測値と本解析法によって決定した $f(E)$ と k_0 を用いて計算した熱分解曲線は良好な一致を示し、本解析法の妥当性が明らかになった。

次に、本解析法を拡張してアルゴンヌ標準炭の CO 、 CO_2 、 H_2O 、 CH_4 及びタールの生成反応に対する活性化エネルギー曲線 $f(E)$ を推定した。その結果、

- ⑤ タールの生成に対する $f(E)$ は石炭によって大きく異なるが、その他の CO 、 CO_2 、 H_2O 、 CH_4 の生成に対しては炭種への依存性が小さいことが分かった。

第1編 並列一次反応モデルによる石炭熱分解反応の速度解析に関する研究

このように、本解析法が石炭の熱分解反応の解析に有用であることを明らかにした。

【この章で用いた記号・略号】

ND	Beulah-Zap炭	WY	Wyodak炭
IL	Illinoi#6炭	UT	BlindCanyon炭
ST	Lewinston-Stockton炭	PITT	Pittsburg#8炭
UT	UpperFreeport炭	POC	Pochahontas炭

以上8種類がアルゴンヌ炭

SY	宗谷炭	MW	Morwell炭
BD	Baiduri炭	OB	Onbilin炭
TC	太平洋炭	EN	Ebeneza炭
TH	TigerHead炭	TT	大同炭
ET	エン州唐村炭	BA	Blair Athol炭
NL	Newlands炭		

V^*	総揮発分生成量[kg/kg]	V	揮発分生成量[kg/kg]
V_i^*	生成物iの総生成量[kg/kg]	V_i	生成物iの生成量[kg/kg]
\bar{k}	見かけの一次反応速度定数	k_0	頻度因子 [s ⁻¹]
E	活性化エネルギー[kJ/mol]	T	熱分解温度 [K]
t	熱分解時間 [s]	α	昇温速度[K/min]
R	気体定数[kJ/(mol・K)]		
$f(E)$	全ての揮発分の生成反応に対する活性化エネルギー分布 [mol/kJ]		
$f_i(E)$	生成物iの生成反応に対する活性化エネルギー分布 [mol/kJ]		

参考文献

- 1) Pitt, G. J. *Fuel*, **41**, 267-274 (1962).
- 2) Suuberg, E. M.; Peters, W. A.; Howard, J. B., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **17**, 37-46 (1978).
- 3) Reynolds, J. G.; Burnham, A. K., *Energy & Fuels*, **7**, 610-619 (1993).
- 4) Solomon, P. R.; Hamblen, D. G.; Carangelo, R. M.; Serio, M. A.; Deshpande, G.V., *Energy & Fuels*, **2**, 405-422 (1988).
- 5) Grant, D. M.; Pugmire, R. J.; Fletcher, T. H.; Kerstein, A. R., *Energy & Fuels*, **3**, 175-186 (1989).
- 6) Niksa, S.; Kerstein, A. R. *Energy Fuels*, **5**, 647-665 (1991).
- 7) Niksa, S.; Lau, C.-W., *Combustion and Flame*, **94**, 293-307 (1993).
- 8) Anthony, D. B.; Howard, J. B., *AIChE J.*, **22**, 625-656 (1976).
- 9) Du, Z.; Sarofim, A. F.; Longwell, J. P., *Energy & Fuels*, **4**, 296-302 (1990).
- 10) Miura, K., *Energy & Fuels*, **9**, 302-307 (1995).
- 11) Vand, V., *Proc. Phys. Soc. (London)*, A55, 222-246 (1943).
- 12) Burnham, A. K.; Oh, M. S.; Crawford, R. W., *Energy & Fuels*, **3**, 42-55 (1989).
- 13) Solomon, P. R.; Serio, M. A.; Deshpande, G.V., Kroo, E., *Energy & Fuels*, **4**, 42- 54 (1990).
- 14) Suuberg, E. M.; Lee, D.; Larsen, J. W., *Fuel*, **64**, 1668-1671 (1985).
- 15) Suuberg, E. M.; Unger, P. E.; Larsen, J. W., *Energy & Fuels*, **1**, 305-308 (1987).
- 16) 許, 富田, 燃料協会誌, **14**, 67 (1988).

第2章 並列一次反応モデルによる石炭熱分解反応の 簡便な解析法

2.1 緒言

前章において、石炭熱分解反応を並列一次反応モデルを用いて解析するとき、三浦が提案した方法によれば、最低3種類の異なる昇温速度で熱分解することにより活性化エネルギー分布の $f(E)$ と頻度因子 k_0 を精度よく決定できることを示した。さらに、提案法により19種類の石炭の熱分解反応を解析したところ、活性化エネルギーの分布曲線 $f(E)$ は炭種によって大きく異なるが、 k_0 と E の関係は炭種に依らずほぼ同一の関係で表せた。

そこで、本章では、 k_0 と E の関係が石炭の種類によらずほぼ同一の関係で表せることを利用して、単一の昇温速度における熱分解実験から並列一次反応モデル中のパラメータ $f(E)$ を決定する方法を提案する。また、この方法により決定した $f(E)$ の妥当性を、前章の解析法による結果および実験値との比較を通して検討する。

2.2 解析法

2.2.1 頻度因子と活性化エネルギーの相関

前章において、三浦が提案した方法（method I）を用いて19種類の石炭の熱分解反応を解析した結果、頻度因子 k_0 と活性化エネルギー E の関係は、一部の低ランク炭を除いて石炭の種類と無関係にほぼ同一の関係で表せた。この結果は、これらの石炭の熱分解反応が同様の一次反応から成っていることを意味し、炭

種による反応速度の違いは各々の反応の比率すなわち活性化エネルギーの分布 $f(E)$ の違いによるものであることを示唆している。

前章で得られた頻度因子 k_0 と活性化エネルギー E の関係をより詳細に検討すると、Fig.2.1に示すように、石炭の炭素含有率に応じて3つの場合に分けることができた。Fig.2.1(a)は炭素含有率が75%以下の石炭、Fig.2.1(b)は炭素含有率75～85%の石炭、Fig.2.1(c)は炭素含有率85%以上の石炭に対する k_0 対 E の関係である。それぞれの図中には実測値に対する相関線として実線と破線を示した。実線は頻度因子 k_0 と活性化エネルギー E の関係をできるだけ忠実に相関した曲線で、 $E = 230 \sim 250 \text{ kJ/mol}$ に変曲点をもつ曲線となった。また、破線は、 k_0 と E の間に補償効果が成立するものとして、

$$k_0 = \alpha \cdot \exp^{\beta E} \quad (\alpha, \beta; \text{constants}) \quad (2-1)$$

で表わされる式で相関したものである。

Fig.2.1(a)の低ランク炭の k_0 対 E の関係は、3種類の石炭 (SY, MW, BD) に対しては相関曲線で相関できるが、ND, WYに対しては相関できない。ND, WYの k_0 対 E の関係は、むしろFig.2.1(c)の高ランク炭のものに近い。この結果は、低ランク炭の熱分解挙動は炭素含有率だけでは規定できないことを示している。これら低ランクの石炭の熱分解には酸素含有率、含酸素官能基の形態、あるいは金属の種類・量なども大きく影響を及ぼすものと考えられる。

ND, WYを除くと、 k_0 と E の関係を石炭の炭素含有率に応じて3種類に分類できた。頻度因子と活性化エネルギーの関係をあらかじめ知ることができると、前章において頻度因子 k_0 を決定する際に用いた式

$$\frac{0.545aE}{k_0 RT^2} = \exp(-E/RT) \quad (2-2)$$

を利用して、任意の昇温速度 a において活性化エネルギー E と熱分解温度 T の関係を得ることができる。例として、Fig.2.1の k_0 対 E の相関曲線から計算した $a = 20 \text{ K/min}$ における E と T の関係をFig.2.2に示す。図中の実線はFig.2.1の実線で表

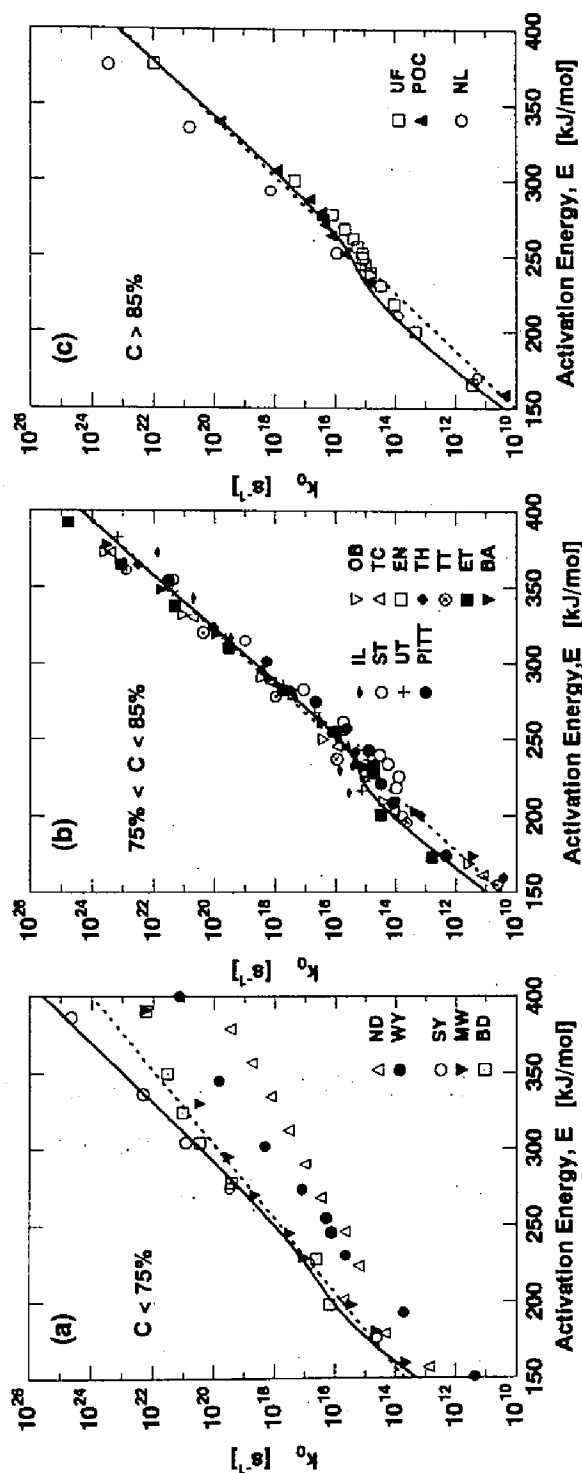


Fig.2.1 炭素含有率で3種類に大別した頻度因子と活性化エネルギーの関係

第2章 並列一次反応モデルによる石炭熱分解反応の簡便な解析法

した相関曲線から計算したもの、破線は式(2-2)に式(2-1)を代入して計算したものである。図中には前章の解析法 (method I) で得られた、NDとWYを除く17種類の石炭に対するE対Tの実験値も示す。実験値と2本の相関線を比較すると、実線の相関曲線の方がE対Tの関係を良好に表現できていることがわかる。また、破線の相関曲線でも概ねE対Tの関係を表現できるが、Fig.2.2(b)、(c)中で $T = 700 \sim 750 \text{ K}$ においてEが $220 \sim 260 \text{ kJ/mol}$ の範囲で余り変化しない領域を表現することはできない。したがって、以後はFig.2.1中の実線を k_0 対Eの相関式として用いることにする。

k_0 とEの間に補償効果が成立することを期待して、Fig.2.1では破線での相関を試みた。ところが、Fig.2.1では実線と破線の差はわずかであるように見えるが、 k_0 対EをE対Tに変換するとそのわずかの差がFig.2.2に示すように相当大的な差となる。これは、Fig.2.1の縦軸が対数であることとも関係している。しかし、いずれにしても全温度域で（全てのEに対して）補償効果が成立すると近似するのは無理があるように思われる。Fig.2.2(b)、(c)を注意深く観察すると、図中の実線はEが小さい領域でも、大きい領域でも直線とみなすことができ、 $E = 250 \text{ kJ/mol}$ 付近の変曲点は低E域の直線から高E域の直線への遷移域と考えることができる。これから考えると、これら石炭の熱分解は大きくは2つの機構で進行しているように思われる。

2.2.2 単一の熱分解実験から活性化エネルギーの分布 $f(E)$ を決定する方法

上で得られた k_0 とEの関係を利用すると、ある昇温速度で測定した1つの熱重量変化曲線から熱分解反応の活性化エネルギー分布 $f(E)$ を決定できる。その方法を以下に示す。

- ①ある昇温速度 a_1 で石炭の熱重量変化曲線を測定して、累積の揮発分生成量 V/V^* 対熱分解温度 T の関係を得る(Fig.2.3a)。

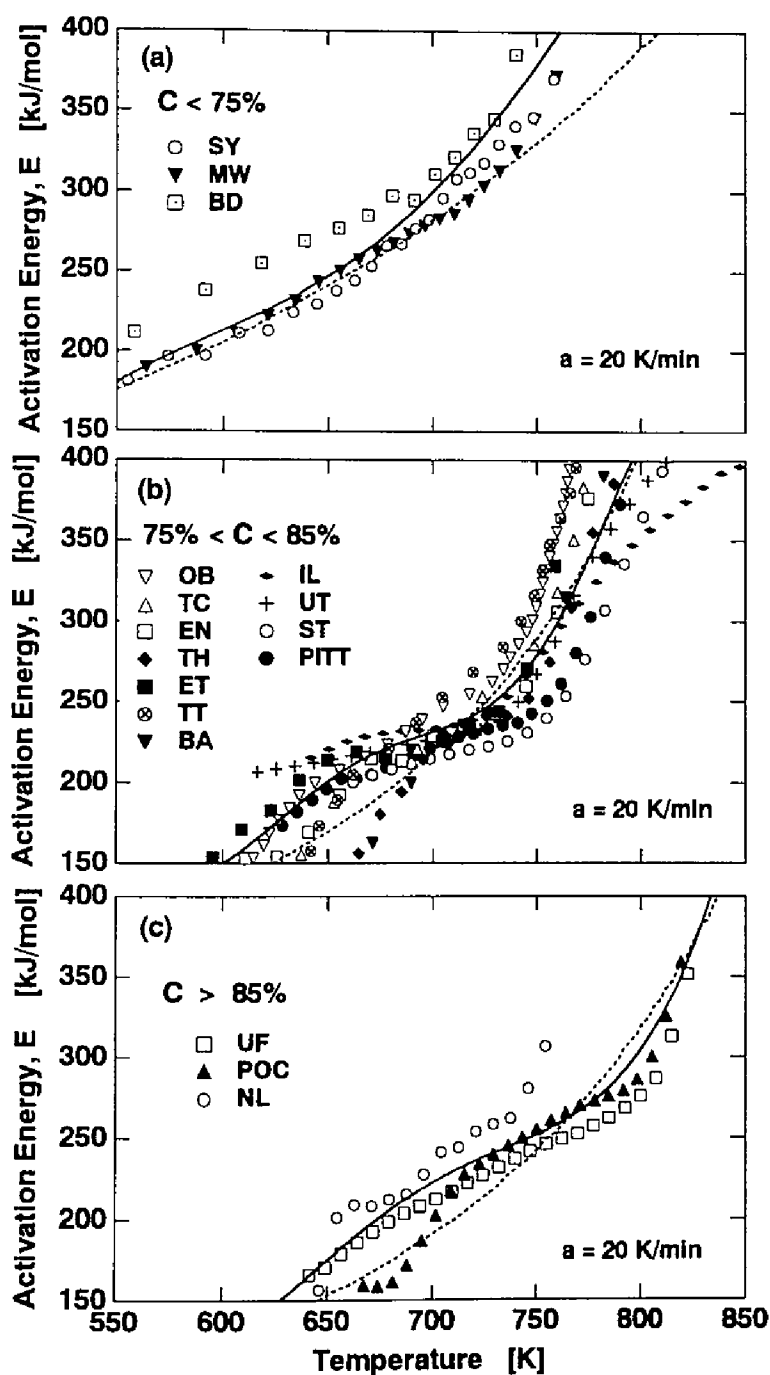


Fig.2.2 Fig.2.1の頻度因子 k_0 と活性化エネルギー E の相関曲線から計算した活性化エネルギー E 対熱分解温度 T の関係と前章の解析法で得た E 対 T の関係の比較

- ②Fig.2.1から、用いた石炭の炭素含有率に対応する k_0 対 E の相関曲線を選択する。
- この相関曲線と式(2-2)より、昇温速度 a における活性化エネルギー E と熱分解温度 T の関係を計算する(Fig.2.3b)。
- ③Fig.2.3(a), (b)の2つの関係から、同一の温度(T_1, T_2, \dots, T_n)における累積の揮発分生成量($V_1/V^*, V_2/V^*, \dots, V_n/V^*$)と活性化エネルギー(E_1, E_2, \dots, E_n)を読みとり、それらをプロットして V/V^* 対 E の関係を得る(Fig.2.3c)。
- ④前章の式(1-10)が成立するので、 V/V^* 対 E の関係を E で微分すると、活性化エネルギー分布 $f(E)$ が得られる(Fig.2.3d)。

以後、この簡便な方法をmethod IIと呼び、前章で用いた方法(method I)と区別する。

本解析法は非常に簡便な方法であるが、 k_0 対 E の関係から E 対 T の関係を式(2-2)を用いて算出するには試行計算が必要である。そこで、簡便法をより手軽に利用できるようにするために、昇温速度 $a = 5, 10, 20 \text{ K/min}$ における E 対 T の関係をあらかじめ計算し、Fig.2.4に図示した。この図を用いると、 $a = 5, 10, 20 \text{ K/min}$ のいずれかの昇温速度で熱重量曲線を測定すれば非常に簡便な手続きで石炭熱分解反応の活性化エネルギー分布 $f(E)$ を決定することができる。

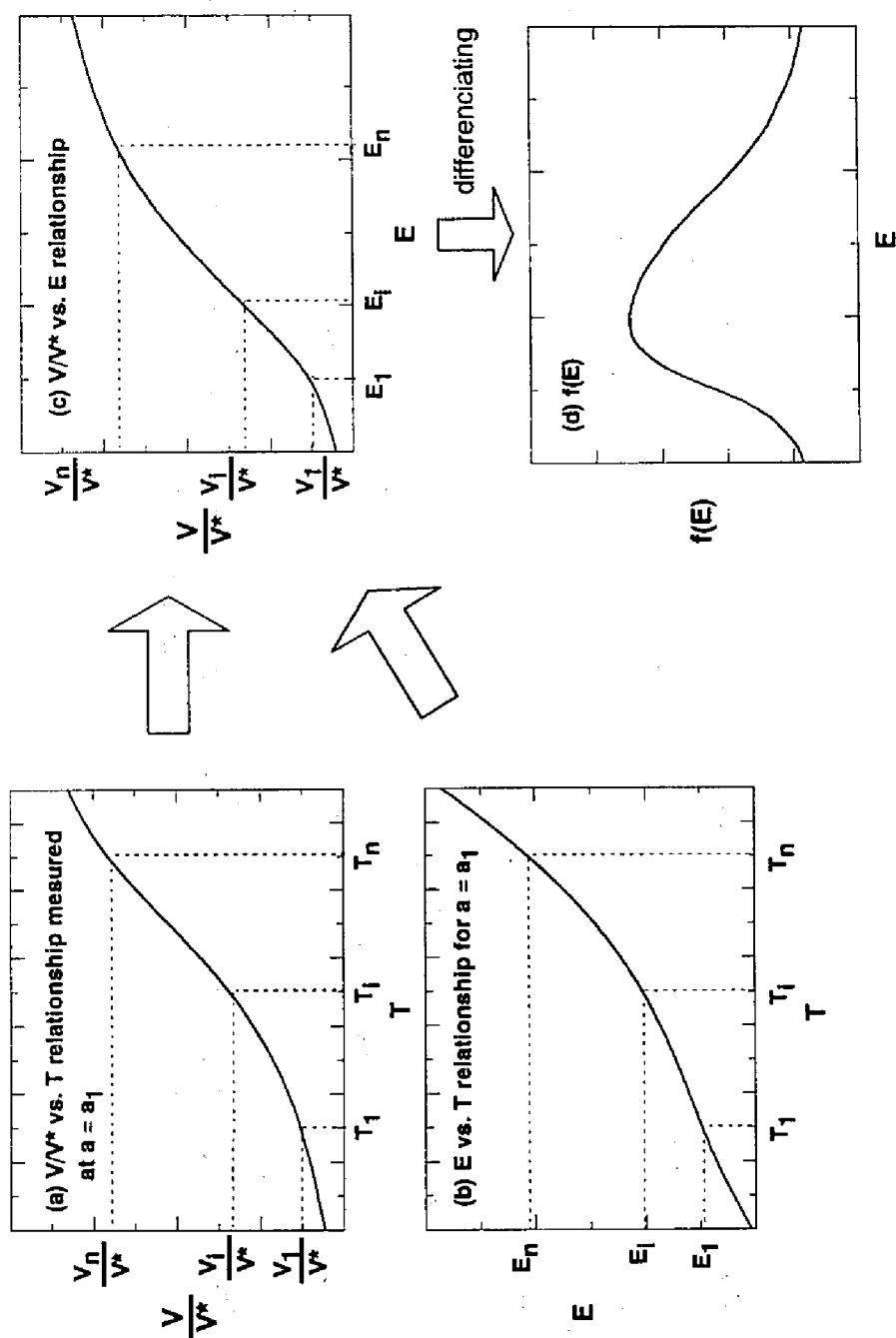


Fig.2.3 単一の熱分解実験から活性化エネルギー分布を決定する新規簡便法のDiagram

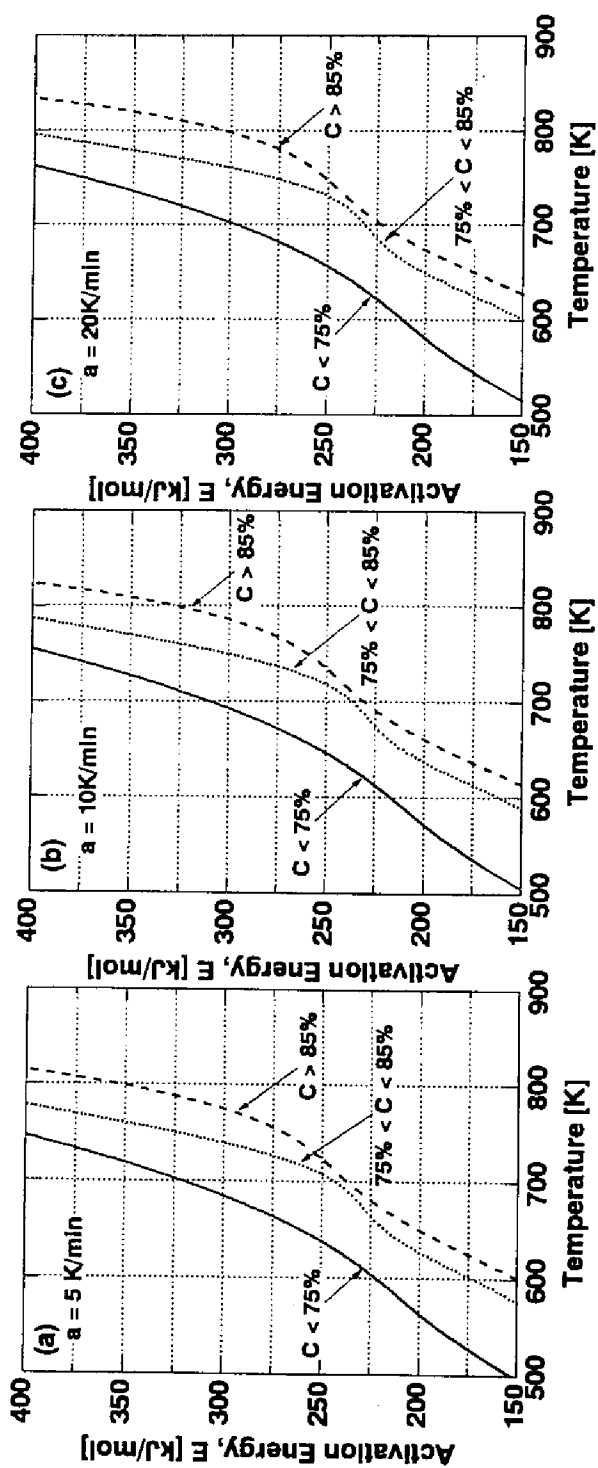


Fig.2.4 活性化エネルギーと熱分解温度の相関曲線 ($a = 5, 10, 20$ K/min)

2.3 結果と考察

2.3.1 新規簡便法(method II)により決定した活性化エネルギーの分布 $f(E)$

Fig.2.5a, 2.6aに昇温速度 $a=20\text{K/min}$ で得られた、NDとWYを除く17種類の石炭の熱重量変化曲線を示す。これらを、Fig.2.4cに示した $a = 20\text{K/min}$ における E と T の関係を用いて V/V^* 対 E の関係に変換したものをFig.2.5b, 2.6bに示す。手順④より、この V/V^* 対 E の関係を E で微分すると活性化エネルギー分布 $f(E)$ が得られる。Fig.2.7、2.8に、method IIによって決定した17種類の石炭の $f(E)$ と、前章においてmethod Iを用いて決定した $f(E)$ を示す。Fig.2.5～2.8の内、Fig.2.5と2.7はアルゴンヌ標準炭に対する結果、Fig.2.6と2.8はその他の石炭に対する結果である。

新規簡便法 (method II) を用いて決定した $f(E)$ とmethod Iを用いて決定した $f(E)$ を比較すると、NLのように新規簡便法で決定した $f(E)$ の最大値がmethod Iで決定した $f(E)$ の最大値の2倍になるものもあるが、ほとんどの石炭において、両法で決定した $f(E)$ は形状、大きさともほぼ同じである。特に、UFとUTの $f(E)$ は活性化エネルギーの全範囲において大きさ、形状とも良好に一致している。両解析法によって得られた $f(E)$ が良好に一致するか否かは、 k_0 対 E の関係がFig.2.1の相関曲線で良好に相関できるかどうか依存している。Fig.2.7と2.8から判断して、Fig.2.1に示した k_0 対 E の相関曲線はほとんどの石炭に対して有効であること、そしてそれに基づいて導出された簡便法 (method II) が妥当であることがわかる。

2.3.2 本解析法の妥当性の検討

提案した簡便法の妥当性を定量的に検討するために、まず $f(E)$ の値が最大となる活性化エネルギー E_{\max} の値を比較した。 $f(E)$ の形状から考えて、石炭の熱分解反応の大半が E_{\max} 付近の活性化エネルギーで起こっているため、 E_{\max} は石炭の熱

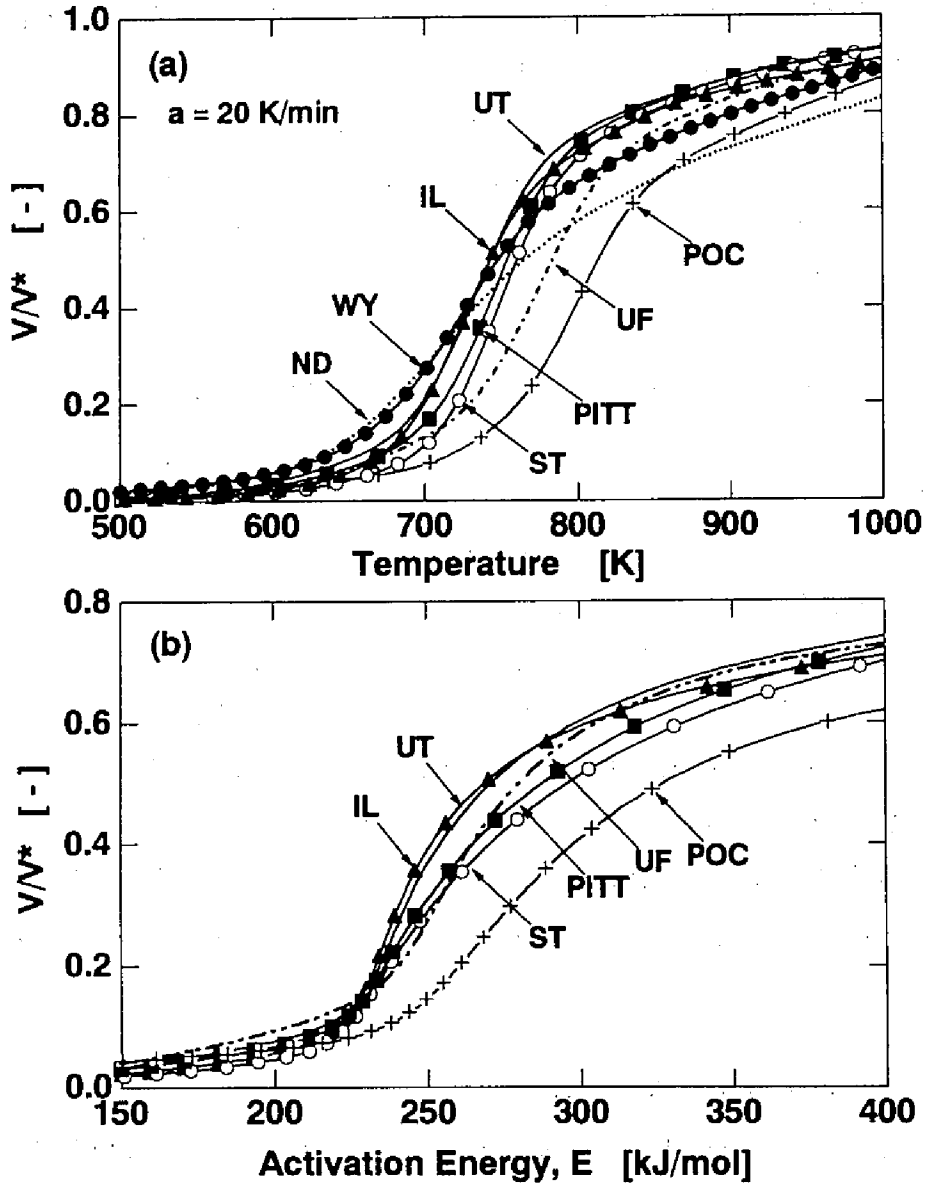


Fig.2.5 (a)昇温速度 $a=20\text{K/min}$ で測定した石炭の熱分解曲線,
(b)新規簡便法の手順③により(a)を変換した V/V^* 対 E の関係(アルゴンヌ標準炭)

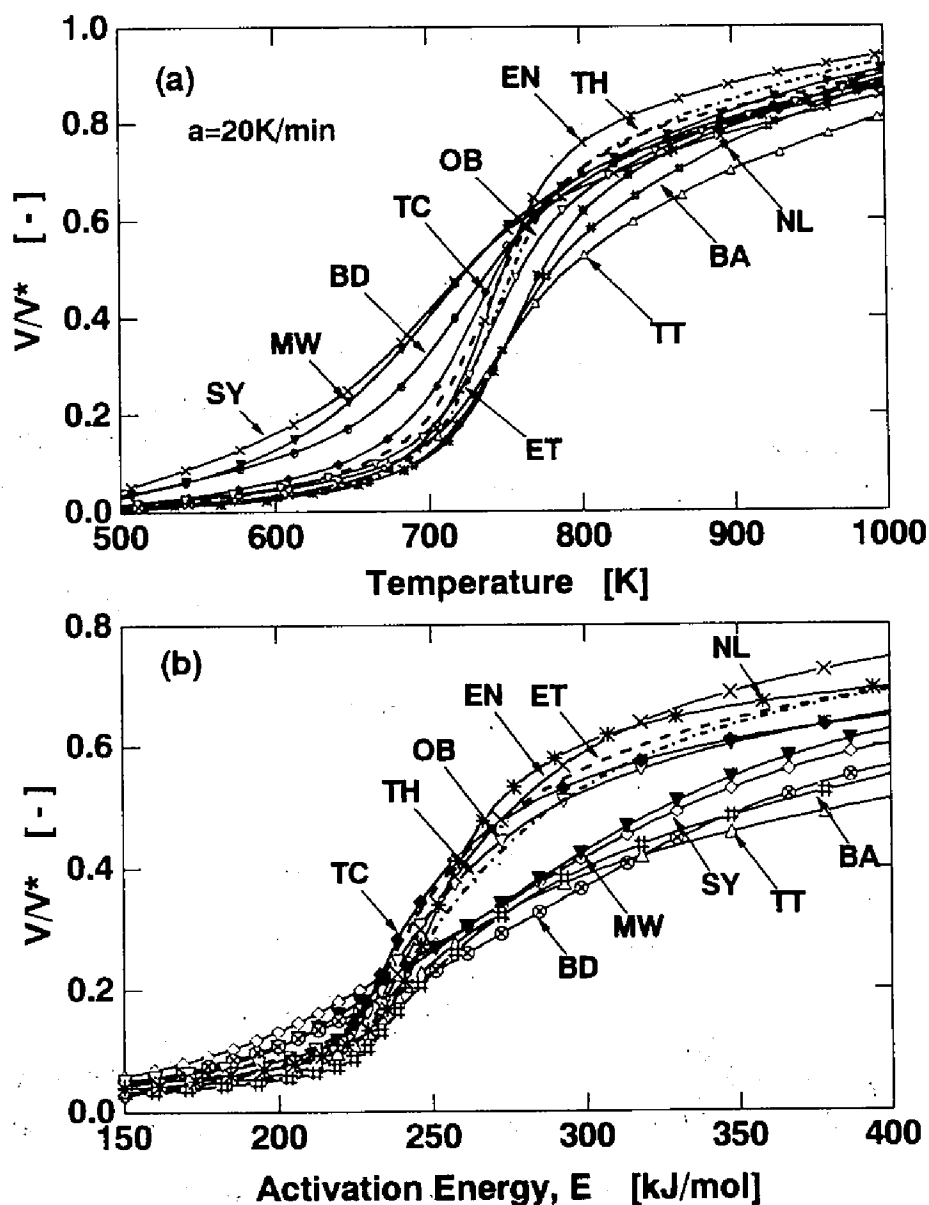


Fig.2.6 (a)昇温速度 $a=20\text{K/min}$ で測定した石炭の熱分解曲線,
(b)新規簡便法の手順③により(a)を変換した V/V^* 対 E の関係(その他の石炭)

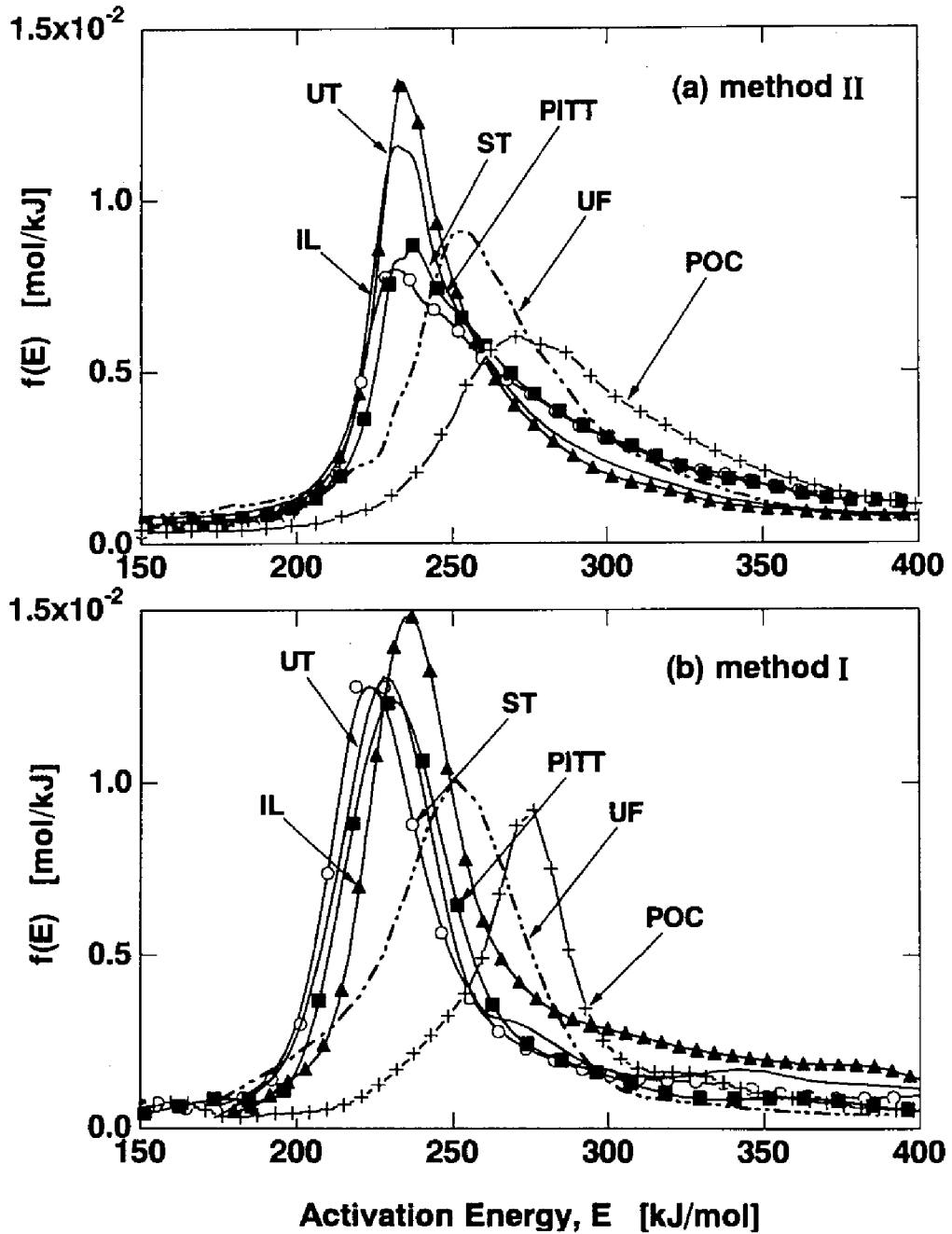


Fig.2.7 新規簡便法で決定した石炭熱分解反応の活性化エネルギー分布(a)と前章の解析法で決定した活性化エネルギー分布(b)の比較 (アルゴンヌ標準炭)

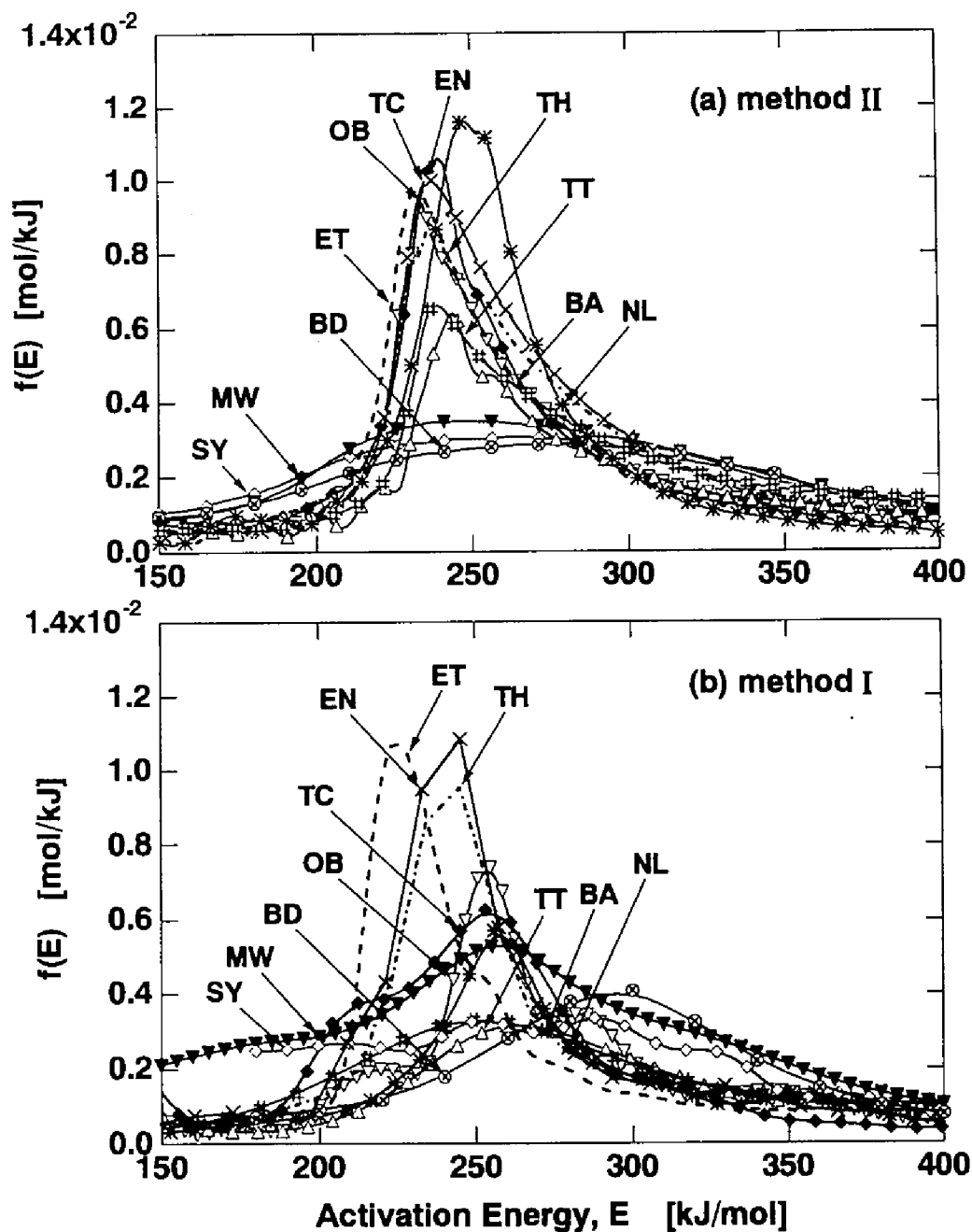


Fig.2.8 新規簡便法で決定した石炭熱分解反応の活性化エネルギー分布(a)と前章の解析法で決定した活性化エネルギー分布(b)の比較 (その他の石炭)

第2章 並列一次反応モデルによる石炭熱分解反応の簡便な解析法

分解反応において非常に重要なパラメータである。method I で決定した E_{\max} に対して新規簡便法により決定した E_{\max} をプロットした結果（白丸）をFig.2.9に示す。Fig.2.9の対角線上は両解析法による E_{\max} の値が一致する点であり、網掛けの領域は両解析法により決定した E_{\max} の差が ± 10 kJ/mol以内にある領域、ハッチングした領域は $\pm 10 \sim 20$ kJ/molの領域である。全ての石炭に対して、両解析法によって得られた E_{\max} の差は15 kJ/mol以下であった。method I で決定した活性化エネルギーは真の活性化エネルギーに近いといえるため、新規簡便法で決定した E_{\max} も真の値に非常に近いといえる。また、Fig.2.9にはBuhnhamら²が従来の並列

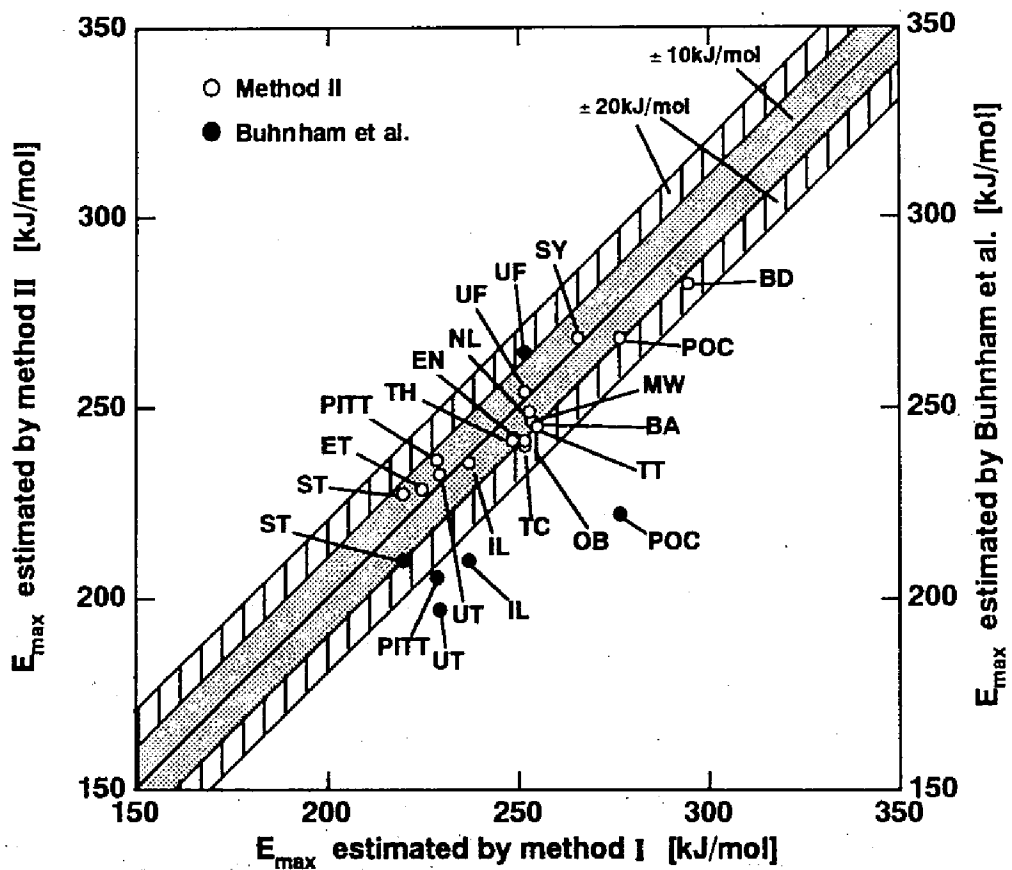


Fig.2.9 f(E)の最大値を与える活性化エネルギー E_{\max} の比較

一次反応モデルを用いて解析したアルゴンヌ標準炭の E_{max} （黒丸）も示す。Bunnhamらは $f(E)$ をガウス分布と仮定しているの、この E_{max} の値は平均活性化エネルギーで、活性化エネルギーの標準偏差 σ とともに従来法のパラメータの一つである。Bunnhamらが決定した E_{max} はmethod Iで決定した真の値に近い E_{max} から大きくかけ離れている。これは、前章でも述べたようにBunnhamらは頻度因子 k_0 を全ての反応に対して一定としているため、 $f(E)$ が単なるadjustableなパラメータに過ぎないからである。それに比べて、本解析法ではわずか一つの熱重量曲線を測定するだけで、 E_{max} の値をより簡単に、より精度よく決定できるといえる。

次に、本解析法で決定した $f(E)$ を用いて、石炭の熱分解挙動をシミュレートして、その妥当性を検討した。Fig.2.10に、例としてMWとILについて本解析法（method II）で決定した $f(E)$ とFig.2.1の k_0 対 E の関係を用いて計算した熱分解曲線（実線）、method Iで決定したパラメータを用いて計算した熱分解曲線（破線）と実測した熱分解曲線との比較を示す。いずれの石炭についてもmethod Iとmethod IIに基づく計算線はほとんど一致しており、両計算線と実験値も良好な一致を示している。これらの結果は本解析法の妥当性を明確に示している。特に、本解析法では $a = 20\text{K/min}$ のデータのみを用いて $f(E)$ を決定したが、この $f(E)$ を用いて異なる昇温条件下の熱分解曲線を良好に予測できている。

2.3.3 本解析法の有用性

上述の結果から、本解析法により決定した $f(E)$ の最大値を与える活性化エネルギーは $\pm 15\text{kJ/mol}$ 以内の精度でmethod Iの解析法による結果と一致すること、また決定した $f(E)$ を用いて異なる昇温条件下の熱重量曲線を予測できることが示され、本解析法の妥当性が明らかになった。

熱分解実験が容易に行える場合や、より正確な速度パラメータを決定する必要がある場合には、method Iに従って $f(E)$ と k_0 を決定する方法を用いる方が望ましい。しかし、method Iでは熱分解実験に非常に高い精度が要求される。なぜ

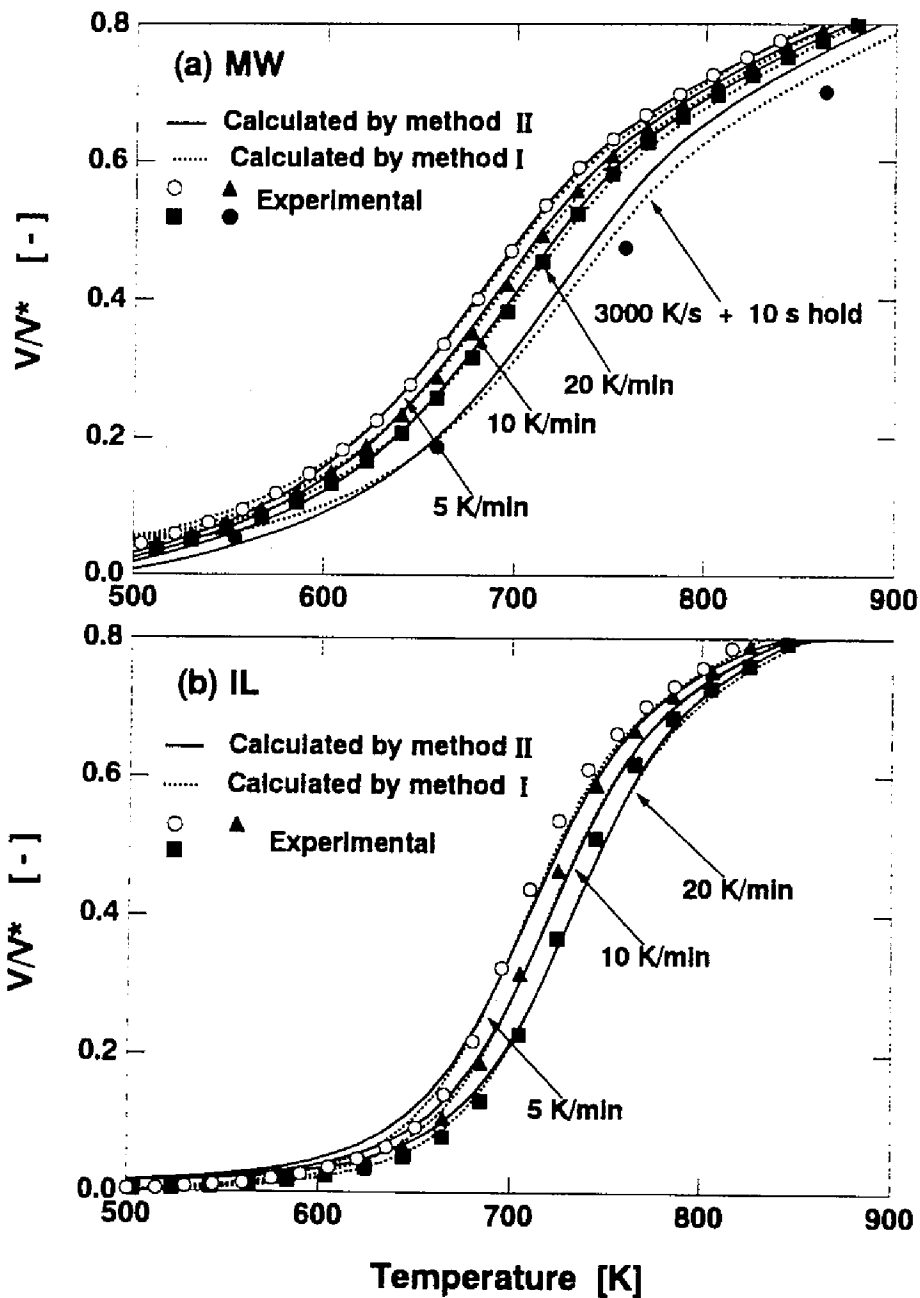


Fig.2.10 新規簡便法で決定した活性化エネルギー分布を用いて計算した熱分解曲線と実験値との比較 (a: MW, b: IL)

なら、 V/V^* が小さい領域 ($V/V^* < 0.1$)、あるいは V/V^* が大きい領域 ($V/V^* > 0.7$) では、温度の上昇に対して V/V^* は大きく変化しないので、異なる昇温速度で得られた熱分解曲線は非常に接近している。このような曲線を微分して速度定数を求め、さらにそれをアレニウスプロットすると、精度よく実験が行われていないと大きな誤差を生じる恐れがある。前章で $f(E)$ と k_0 を決定するに際しては、高感度の熱天秤を用い再現性のチェックなどを含めて注意深く実験を行った。本章の簡便法は、注意深く行われた実験から得られたデータを用いて決定された k_0 と E の関係を用いて導かれたため比較的信頼性が高いといえる。また、この方法では熱重量変化曲線を微分して見かけの一次反応速度定数を求める操作が必要でないので、非常に高い精度の実験は必ずしも必要ではない。したがって、非常に精度良く石炭の熱分解反応パラメータを決定する必要がある場合にはmethod Iを用い、簡単に石炭の熱分解反応を比較検討したい場合には簡便法 (method II) を用いるなど使い分けるのが賢明であろう。

2.3.4 頻度因子、活性化エネルギーと熱分解温度の関連性

本解析法を導出するに際しては k_0 と E の関係を炭素含有率に応じて3つに分けて、それぞれ一つの相関線で代表させた。したがって、提案法はあくまで近似法であり、あらゆる石炭に対して適用できるとはいえない。しかし、石炭化度に対応して得られた k_0 と E の関係、さらにそれから得られる E と熱分解温度 T の関係は石炭の熱分解反応を考える上で非常に有益な情報を与えている。たとえば、Fig.2.2は同じ活性化エネルギーをもった反応が低ランク炭ほど低温において起こることを示している。これは、Fig.2.1に示したように、同一の E で比較すると低炭化度炭の k_0 が高炭化度炭の k_0 より大いためである。このことは、石炭の熱分解反応の活性化エネルギーが石炭中の共有結合の結合解離エネルギーと関連があるとする、低ランクの石炭では同じ共有結合がより低温において切断されることを示している。現在でも石炭のような固体反応における頻度因子

第2章 並列一次反応モデルによる石炭熱分解反応の簡便な解析法

の意味は明確でないため、このような現象を理論的に説明するのは困難である。しかし、低ランク炭の水酸基は高ランク炭のそれよりも低い温度で分解して、同じ H_2O を生成することは十分に予想できる。これは低炭化度炭では水酸基の量が多いため、このことが k_0 の大きさに反映されていると推測できる。より詳細に石炭の熱分解機構を検討するためには、種々の要因を考慮に入れる必要があるが、本解析法により得られた k_0 と E 、 E と T の関係は非常に有益な情報を与えるものと考えられる。

2.4 結論

前章において、19種類の石炭の熱分解反応を解析して決定した頻度因子 k_0 と活性化エネルギー E の関係が、石炭の種類によらずほぼ同一の関係で表せることを利用して、単一の昇温速度での熱分解実験から並列一次反応モデル中のパラメータである活性化エネルギーの分布 $f(E)$ を決定する簡便な方法を提案した。その方法を用いて17種類の石炭を解析した結果、

- ① 本解析法で決定した $f(E)$ は前章の方法で決定した真の値に近い $f(E)$ と形状と大きさともにほぼ同じであった。また、 $f(E)$ の最大値を与える活性化エネルギー E_{\max} は前章の方法より決定した E_{\max} と $\pm 15 \text{ kJ/mol}$ の範囲で一致した。
- ② 決定した $f(E)$ を用いて計算した熱重量変化曲線と熱重量変化曲線の実測値とは良好な一致を示し、本解析法の妥当性が明らかになった。

【この章で用いた記号・略号】

ND	Beulah-Zap炭	WY	Wyodak炭
IL	Illinois#6炭	UT	BlindCanyon炭
ST	Lewinston-Stockton炭	PITT	Pittsburg#8炭
UT	UpperFreeport炭	POC	Pochahontas炭
SY	宗谷炭	MW	Morwell炭
BD	Baiduri炭	OB	Onbilin炭
TC	太平洋炭	EN	Ebeneza炭
TH	TigerHead炭	TT	大同炭
ET	エン州唐村炭	BA	Blair Athol炭
NL	Newlands炭		
V*	総揮発分生成量[kg/kg]	V	揮発分生成量[kg/kg]
k ₀	頻度因子 [s ⁻¹]	E	活性化エネルギー[kJ/mol]
T	熱分解温度 [K]	t	熱分解時間 [s]
a	昇温速度[K/min]	R	気体定数[kJ/(mol・K)]
f(E)	全ての揮発分の生成反応に対する活性化エネルギー分布 [mol/kJ]		
E _{max}	f(E)の最大値を与える活性化エネルギー[kJ/mol]		

第2章 並列一次反応モデルによる石炭熱分解反応の簡便な解析法

参考文献

- 1) Miura, K., *Energy & Fuels*, **9**, 302-307 (1995).
- 2) Burnham, A. K.; Oh, M. S.; Crawford, R. W., *Energy & Fuels*, **3**, 42-55 (1989).

第Ⅱ編

褐炭の酸化改質処理による 新規高効率熱分解法の開発

第3章 酸化改質炭とメタノール系溶剤から調製したスラリーの 迅速熱分解

3.1 緒言

石炭を有効に利用するには、石炭を単にエネルギーとして利用するだけでなく、貴重な化学原料源として利用していく石炭転換技術の開発も重要であると考えられる。中でも、石炭の迅速熱分解は、ベンゼン、トルエン、キシレン（BTX）等の有用化学物質を得る方法として有望視されている。しかし、石炭は元来水素含有量が少ないため、液（タール）収率やBTX等の収率を増加させるためには、迅速熱分解時に外部から効率的に水素原子を供与する必要がある。このような観点から、石炭の熱分解時に水素ガス¹や、有機物質^{2,7}から水素原子を供与する試みを実施されてきている。

水素原子を石炭に効率的に供与し、石炭転化率を増加させるには、まず第一に供与する水素原子が生成する速度を石炭からの熱分解ラジカルの生成速度に合致させる必要がある。さらに、両ラジカルが近接して存在していなければならない。この考えに基づき、初期熱分解反応を制御し、全揮発分収率とタール収率を大きく増加できる熱分解法が開発されている。

三浦らは石炭をテトラリンによって、100～250℃で膨潤処理し、これを迅速熱分解する方法を提案した（溶剤膨潤法）⁸⁻¹⁰。石炭を膨潤すると、テトラリンはその分子サイズと同程度のマイクロ細孔に侵入し保持される。このような状態にある膨潤炭を熱分解するとマイクロ孔内に保持されたテトラリンは石炭に効率的に水素を供与するとともに架橋形成反応を抑制する。この熱分解法により、石炭転化率は太平洋炭で56wt%、Morwell炭では67%に達した。

石炭の転化率を上げるとともに、ベンゼン、トルエン、キシレン等の有用化学物

第3章 酸化改質炭とメタノール系溶剤から調製したスラリーの迅速熱分解

質の収率を向上させることも重要である。その一つの方法として、各種の溶剤蒸気雰囲気中で石炭を迅速に熱分解する方法が提案された（溶剤蒸気同伴法）^{11,12}。この方法は、同伴した溶剤蒸気の分解で生成した水素等のラジカルによって二次気相反応を制御するもので、溶剤種を変えることによって水素ラジカルの供与量と供与速度を大幅に変えることができる。たとえば、Morwell褐炭を2-メチル-1-プロパノール蒸気中で迅速熱分解することにより、BTX収率をこれまでの5倍強に当たる6.4wt%まで増加させることができた。

さらに、上述の2つの熱分解法を組み合わせることで初期熱分解反応と二次的気相反応を同時に制御できる熱分解法として、石炭と溶剤のスラリーを調製し、それを直接熱分解する方法が提案された¹³。溶剤に安価なメタノールを用いて熱分解した（石炭メタノールスラリーの迅速熱分解）場合には、石炭の転化率を $\sim 10\text{kg}/100\text{kg-coal}$ 、液収率を $\sim 20\text{kg}/100\text{kg-coal}$ 、BTX収率を $\sim 8\text{kg}/100\text{kg-coal}$ も増加させることができた。

本章では、以上の知見を総合して、石炭の転化率をさらに向上させる熱分解法を提案する。この方法は、石炭中にカルボキシル基などを導入することによって石炭中の膨潤サイトを増加させてからスラリーを調製し、それを迅速に熱分解するものである。本章では、褐炭にカルボキシル基を導入する方法として、過酸化水素で液相低温酸化する方法を採用した。そして、このようにして調製された酸化改質炭とメタノール系の混合溶剤を用いて調製したスラリーの迅速熱分解を試みた。

3.2 実験

3.2.1 酸化改質炭の調製

200mesh以下に粉碎した豪州Morwell褐炭を30%過酸化水素水により液相で酸化した。まず、褐炭と過酸化水素水の親和性を高めるために、約2gの石炭に全体が濡れる程度にメタノールを添加した。その後、過酸化水素水を約20ml加えて、攪拌しながらウォーターバスを用いて所定の温度に保持した。所定の時間酸化した後、氷水

で冷却し、過剰の純水を加えて反応を停止させた。液相中に残った固体を濾過し、70℃で真空乾燥して酸化改質炭を得た。

3.2.2 酸化改質炭/メタノール系溶剤スラリーの調製

原炭、ならびに上述の方法で調製した酸化改質炭からスラリーを調製した。スラリー化溶剤には、石炭を大きく膨潤するメタノールと水素供与性溶剤であるテトラリンの混合溶媒（質量比=4/1で混合）を用いた。溶剤と石炭あるいは酸化改質炭の混合比は約3（質量比）である。両者を室温で混合・攪拌した後、一晚静置してから実験に供した。

3.2.3 酸化改質炭/メタノール系スラリーの迅速熱分解

上述の方法で調製したスラリーをFig.3.1に示す小型の連続式気流層型反応装置を用いて熱分解した。実験の詳細は以下の通りである。スラリーを反応器上部に取り付けたポリプロピレン樹脂製の注射筒型マイクロフィーダーから、供給速度約6g/hで滴下して反応器に供給する。このとき反応器上部から窒素ガスも500CC/minの流量で供給した。反応管は石英ガラス製で、外径0.030m、長さ0.8mのものを用いた。これらを透明電気炉（サーモ理工製: GFC-6050）を用いて所定の温度(650, 750, 850℃)まで加熱した。粒子の滞留時間を十分にとるために、反応管中に内管として長さ0.07mの石英ガラス製の円筒を6個挿入し、その間にステンレス製の網をはさんだ。最下部の円筒には石英ウールを充填した。チャーはこの石英ウール上に捕集される。反応終了後、チャーを捕集した石英ウールを内筒ごと取り出して重量を測定して、チャーの生成量を測定した。

熱分解によって生成した揮発分（タール、ガス）は、キャリアガスである窒素により運搬されて反応器下部から系外に流出する。凝縮性のタール及び未反応の溶剤は反応器の出口に設置したメタノールドライアイストラップで完全に捕集した。捕集した液成分をガスクロマトグラフ（検出器: FID カラム充填剤: OV-101）により分析し、未反応の溶剤の量を定量した。タール収率は捕集したタールの質量から未

第3章 酸化改質炭とメタノール系溶剤から調製したスラリーの迅速熱分解

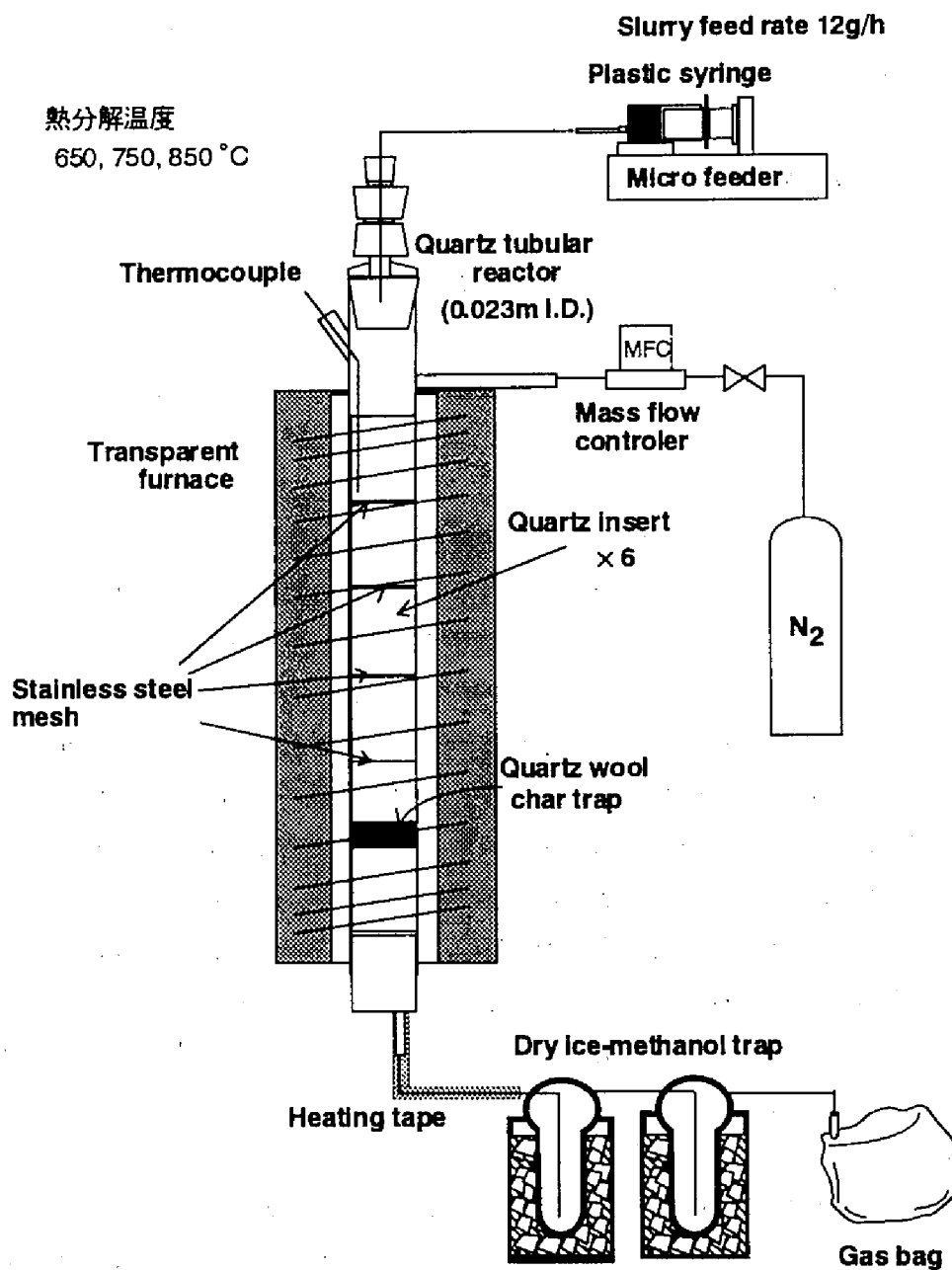


Fig.3.1 スラリー熱分解装置図

反応の溶剤の量を差し引いて算出した。さらに、タールの成分をガスクロマトグラフにより測定したが、全ての成分を同定することはできなかった。そこで、7種類の既知物質（ベンゼン、トルエン、キシレン（o-,m-,p-体混合物）、ナフタレン、1メチルナフタレン、2メチルナフタレン、アセナフチレン、フェナンスレン）の保持時間が、それらの沸点が高くなるにつれて大きくなることを利用してタールの蒸留曲線を作成した。すなわち、既知物質の間に現れるピークは高沸点側（保持時間の長い成分）の成分とみなして、累積のタール生成量を沸点に対して図示した。

タールトラップを流出した非凝縮性のガスは全量をガスバッグに捕集して、炭化水素ガス（ CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , $\text{C}_3 \sim \text{C}_6$ ）及び無機ガス（ H_2 , CO , CO_2 , H_2O ）をガスクロマトグラフ（検出器:TCD, FID カラム充填剤:PorapakQ, MS-5A）により定量した。

このようにして生成物の大部分を定量できた。なお、スラリーの供給量は実験前後にマイクロフィーダーの質量を測定することにより正確に測定できる。これらの結果、溶剤を含めてスラリーの物質収支を90~105%の範囲でとることができた。

スラリーの熱分解の有効性を判定するには、原炭及び酸化炭の熱分解結果と比較検討する必要がある。そこで、同じ装置を用いて窒素雰囲気中で原炭と酸化炭の熱分解を実施し、上と同様にして各生成物収率を測定した。また、石炭スラリーの熱分解時には溶剤も分解するので、溶剤のみを石炭スラリー熱分解時と同じ条件下で熱分解して、溶剤の分解に由来する各成分の収率を測定した。これらの熱分解結果と石炭スラリーの熱分解結果を後述する方法で比較した。

3.3 結果と考察

3.3.1 調製したスラリーの性状

Table3.1に、使用した石炭とそれから調製した酸化改質炭の元素分析値を示す。以後、異なる温度（ T [°C]）と反応時間（ t [h]）で調製した酸化改質炭をHPOT.tと略記する。酸化改質炭は原炭に比べてO/C, H/Cが増加する。これは、Fig.3.2に示す石炭

Table3.1 使用した石炭・酸化炭試料の酸化収率と元素分析値

	Yield [%]	Ultimate analysis [wt%, d.a.f.]				Atomic Ratio [-]	
		C	H	N	O(diff)	H/C	O/C
MW raw	-	64.0	4.7	0.7	30.6	0.88	0.36
HPO25.4	96.0	61.6	4.6	0.6	33.2	0.90	0.40
HPO60.2	72.0	60.1	4.9	0.7	34.3	0.98	0.43

・酸化改質炭の赤外吸収スペクトルからわかるように、酸化に伴い石炭中に含酸素官能基、主にカルボキシル基が導入されているためである。また、酸化収率はHPO25.4で96%, HPO60.2で79%と酸化条件が厳しくなるに従って減少している。Fig.3.3に酸化改質前後における炭素原子の収支を示すが、酸化に伴って消失した石炭中の炭素分は主に有機酸（～22%）となって水中に存在し、系外に炭酸ガス（～10%）として損失するのは少量であることがわかる。

Fig.3.4に、スラリー調製に用いた溶媒中での原炭・酸化改質炭の膨潤率を示す。HPO60.2のメタノールあるいはメタノール/テトラリン混合溶媒中での膨潤率を原炭の場合と比較すると、官能基の導入により膨潤サイトが大きく増加しているにもかかわらず、メタノール中での膨潤率は同程度であり、メタノール/テトラリン混合溶媒中での膨潤率はむしろ減少した。しかし、調製したスラリーを注意深く観察すると、酸化改質炭の一部は明らかに溶解しているのが確認された。そこで、原炭及び酸化改質炭のこれらの溶媒による抽出率を測定した。その結果をTable3.2に示すが、酸化改質炭は原炭に比べてメタノール、メタノール/テトラリン混合溶媒により多く抽出された。特に、HPO60.2はメタノール/テトラリン混合溶媒で37.7%も抽出された。したがって、Fig.3.4の結果は、酸化改質炭では固体の量が減少したため、見かけ上膨潤率が増加しなかったものと考えられる。そこで、HPO60.2について抽出後の残渣の膨潤率を測定したところ、メタノール中での膨潤率は1.55、メタノール/テトラリン混合溶媒中での膨潤率は1.57と両者ともに原炭に比べて大きく増加した。

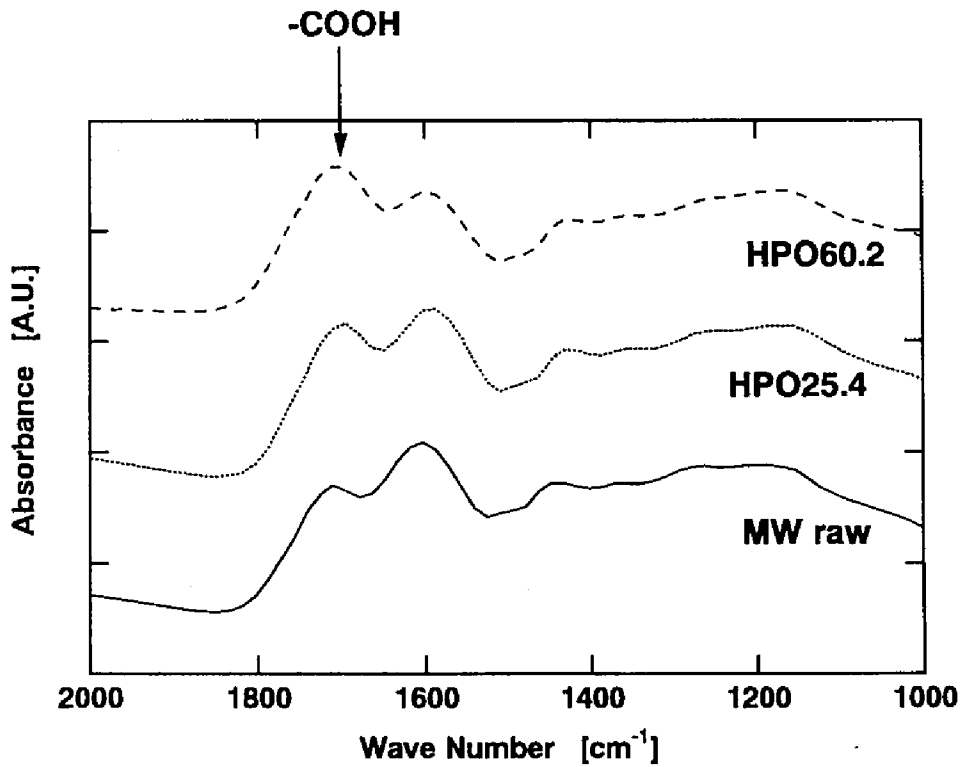


Fig.3.2 使用した石炭・酸化炭の赤外線吸収スペクトル

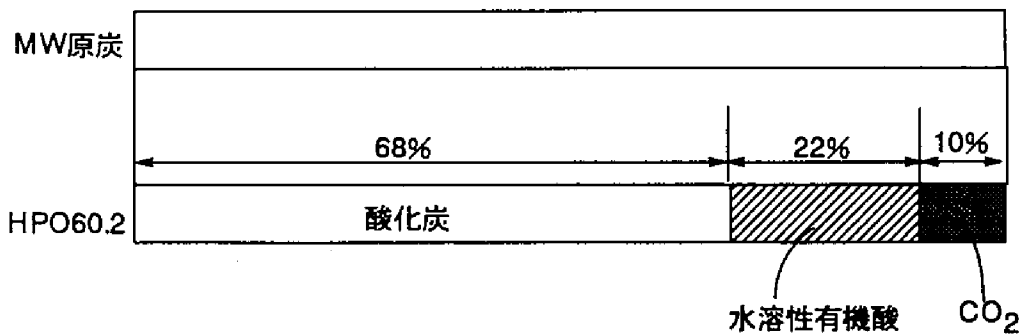


Fig.3.3 酸化改質時の炭素収支 (HPO60.2)

これらの結果から、過酸化水素水で褐炭を酸化処理すると、官能基が導入されて膨潤サイトが大きく増加するとともに、石炭内の弱い結合が一部切断されると推定

第3章 酸化改質炭とメタノール系溶剤から調製したスラリーの迅速熱分解

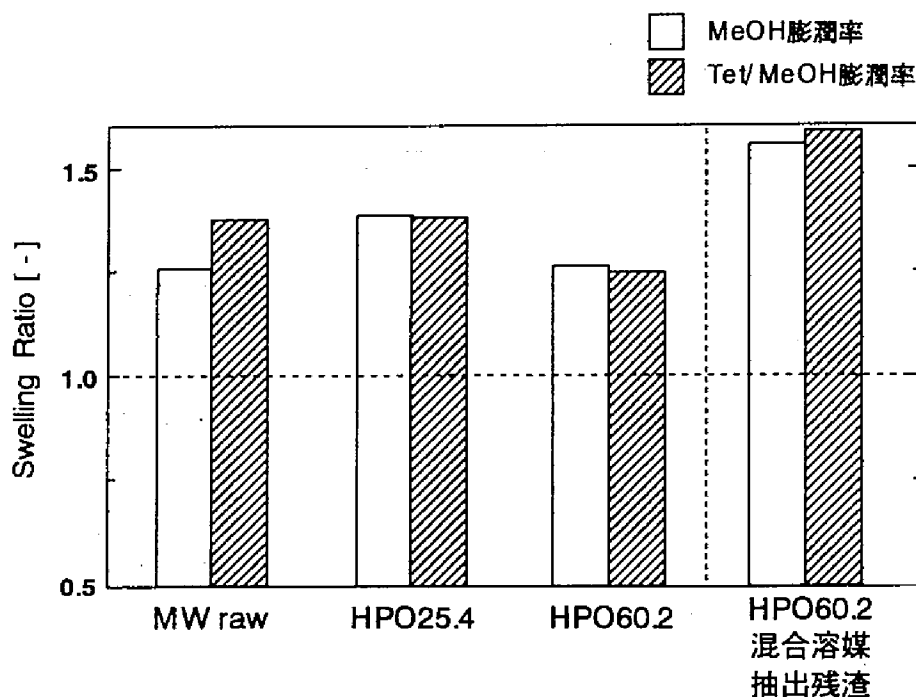


Fig.3.4 石炭・酸化炭のスラリー中における膨潤率

Table3.2 スラリー中における石炭・酸化炭の抽出率

Sample	Extraction Yield [kg/100kg-Sample]	
	MeOH	MeOH/Tetralin
MW	3.0	15.8
HPO25.4	12.8	25.4
HPO60.2	13.0	37.7

された。そのため、Table3.2に示したようにHPO60.2はメタノール/テトラリンスラリー混合溶媒中に37.7%も抽出されたものと考えられる。抽出物はスラリー中で潤滑剤のような役割をするため、HPO60.2-メタノール/テトラリンスラリーはFig3.5に示すように非常に流動性が高かった。また、このスラリーは抽出液と残渣の溶剤スラリーともみなすことができる。

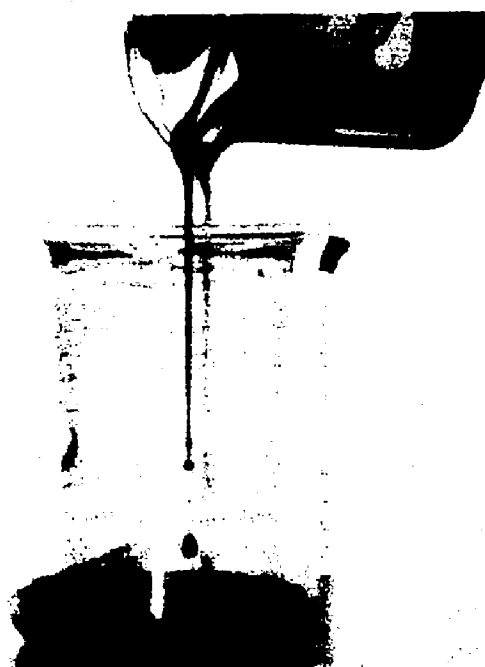


Fig.3.5 酸化炭から調製したスラリー（HPO60.2-メタノール/テトラリンスラリー）

3.3.2 熱分解結果

①メタノールスラリーの迅速熱分解に対する酸化改質の影響

まず、酸化改質の程度が熱分解に及ぼす影響を検討するために、原炭、HPO25.4およびHPO60.2のメタノールスラリーを750℃で迅速熱分解した。その結果をFig.3.6に示す。収率は全て石炭100kg当たりの生成量で示されている。HPO25.4およびHPO60.2の酸化収率はそれぞれ96kg/100kg-coal, 72kg/100kg-coalであるため、熱分解による生成物収率の合計はそれぞれその酸化収率に等しい。図中の黒塗りのバーはスラリーを熱分解したときの収率を、白抜きのバーは原炭及び酸化炭を熱分解し

第3章 酸化改質炭とメタノール系溶剤から調製したスラリーの迅速熱分解

たときの収率を、網掛けのバーはメタノールのみを熱分解したときの収率を示している。ここでは、黒塗りのバーと、白抜きのバーと網掛けのバーの和（原炭、溶剤をそれぞれ単独で熱分解したときの収率の合計）を比較して、酸化改質炭－メタノールスラリーの熱分解の有効性を検討した。たとえば、ある収率に対して黒塗りバーが白塗りバーと網掛けのバーの和よりも大きければ、メタノールスラリーとして熱分解することによってその収率の増加にプラスの効果があったと判断した。チャー、タール、BTX収率を示すFig3.6(a)(b)(c)には網掛けのバーが現れない。これは、メタノール単独の熱分解ではこれらの成分が生成しないためである。

Fig3.6(a)のハッチングしたバーと白抜きのバーを比較すると、チャー収率は酸化改質炭を単独で熱分解した場合でも原炭に比べて減少した。この酸化改質炭からスラリーを調製して熱分解すると、さらに大幅にチャー収率が減少した。特にHPO25.4は酸化収率が96%のため、ほとんど石炭の構造に変化はなく、官能基が導入されただけと考えられるが、この少量の官能基の導入により膨潤率が増加し、転化率が大きく向上したのと考えられる。一方、HPO60.2のメタノールスラリーのチャー収率が大幅に減少するのは、官能基がより多く導入されたとともに、共有結合の一部も切断され、より分解しやすい構造へと変化したためと考えられる。

Fig3.6(b)に示すタール収率は、原炭と比較して、酸化炭単独の熱分解では余り変化しないかあるいは減少している。しかし、酸化炭をスラリー化して熱分解することによって増加し、HPO25.4, HPO60.2のいずれの場合もタール収率は23 kg/100kg-coal以上にも達した。酸化炭基準では、HPO60.2では30kg/100kg以上ものタールが生成していることになる。さらにHPO60.2スラリーでは、BTX収率も倍近くに増加している。

次に、タール成分の累積分布をFig3.7に示す。図中の曲線は、ガスクロマトグラフで同定・定量された各成分の石炭100kg当たりの収率をそれぞれの沸点に対して、低沸点成分からの累積量としてプロットしたもので、一種の蒸留曲線である。なお、蒸留曲線の最終値としてはタール収率をプロットしている。原炭とHPO60.2をそれぞれ単独で熱分解した場合のタールの組成はほとんど同じである。また、スラリー

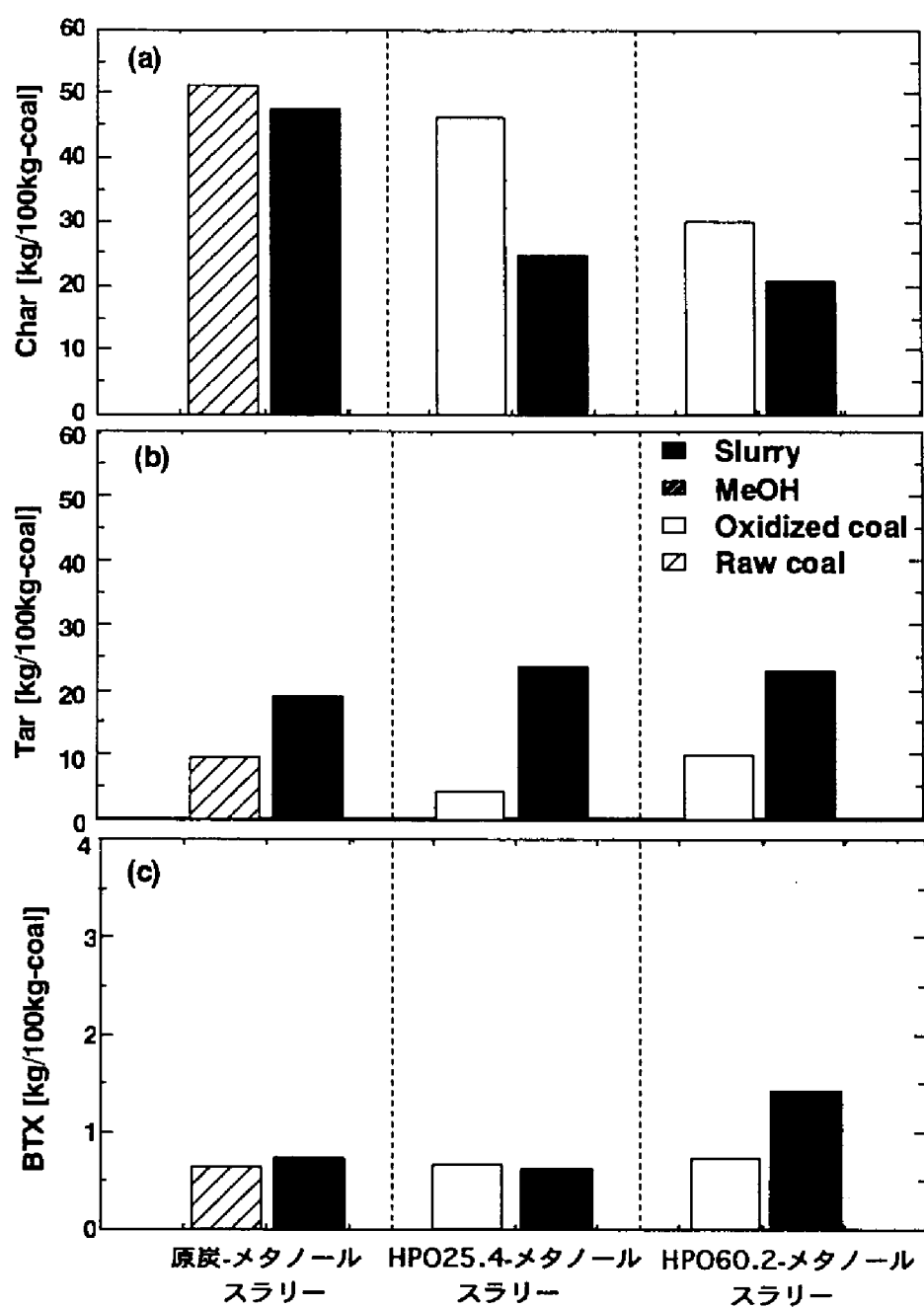


Fig.3.6 酸化による熱分解生成物分布の変化 (750°C)

第3章 酸化改質炭とメタノール系溶剤から調製したスラリーの迅速熱分解

の熱分解の場合には、石炭あるいは酸化炭そのものの熱分解に比べて、主に沸点が300℃以上のタール成分の収率が増加していることが分かる。また酸化炭スラリーと原炭スラリーの結果を比較すると、全タール収率には余り差はないが、酸化炭スラリーから生成したタールは、沸点が280～350℃の成分が増加しており、低分子化が進んでいるといえる。上述のように、メタノールからはチャーもタールも生成しないので、メタノールスラリーとして熱分解することによって始めてチャー収率が減少し、タール収率が増加したと判定できる。すなわち、石炭のマイクロ細孔に浸透して石炭を膨潤しているメタノールが石炭の初期熱分解反応に影響を及ぼしていることを示している。

そこで、次にスラリー熱分解時におけるメタノールの分解率を検討した。その結

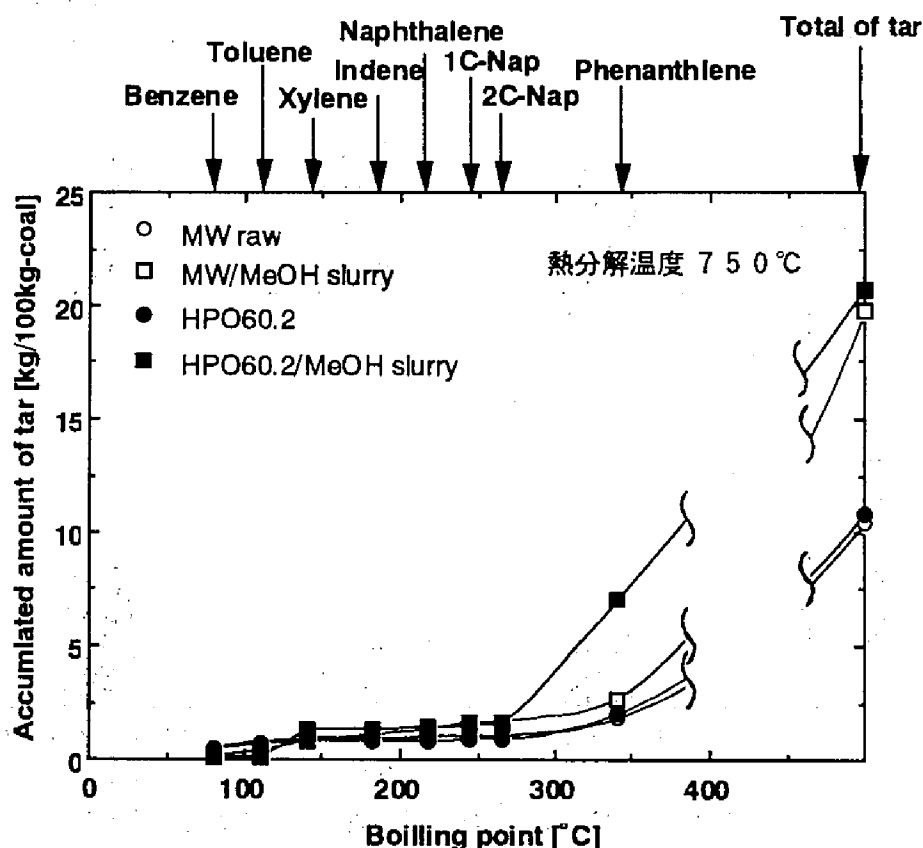


Fig.3.7 生成したタールの成分分布に対する酸化の影響 (750℃)

Table3.3 メタノール分解率 (750℃)

	MeOH	MW-MeOH slurry	HPO25.4-MeOH slurry	HPO60.2-MeOH slurry
分解率[%]	22.7	26.4	27.8	24.8

果をTable3.3に示す。メタノールのみを分解した場合のメタノール分解率は22.7%であるが、スラリー中のメタノールの分解率はそれよりも若干増加した。原炭をメタノール蒸気中で熱分解したときのメタノール分解率はメタノール単独で分解した場合と変わらなかったことから¹²、スラリーの熱分解でメタノールの分解率が上昇したのは、主として粒子内部でメタノールの分解が進行したためであるといえる。したがって、石炭の改質で増幅されたメタノール膨潤の効果によって架橋形成反応が抑制され、それがチャー収率の減少、タール収率の増加に大きく寄与したと考えられる。また、メタノールは石炭粒子内で大量に分解しており、メタノールから石炭熱分解フラグメントへの水素移行の促進もチャー収率の減少、タール収率の増加に寄与したと推定される。

②熱分解温度の影響

次に、酸化炭-メタノールスラリーの熱分解に対する熱分解温度の影響を検討した。Fig.3.8に、HPO60.2から調製したメタノールスラリーを熱分解温度650, 750, 850℃で迅速熱分解した結果を示す。各収率はFig.3.5と同様の方法で図示している。

スラリーを調製して熱分解すると、チャー収率 (Fig.3.8(a)) は、全ての温度において酸化炭を単独で熱分解した場合よりも減少している。特に熱分解温度750℃では、わずか23.3kg/100kgまで減少した。先に述べたように、酸化改質処理の際に石炭中の炭素分の約20%が水溶性有機酸となり、炭酸ガスとしての損失が10%程度と少ないことを考え併せると、酸化前処理とその酸化改質炭スラリーの熱分解を組み合わせることにより、石炭の転化率は飛躍的に向上するといえる。例えば最大の転化率を示す750℃では、酸化時の炭酸ガスとしての損失分を差し引いても石炭の転化率は70%近くに達する。熱分解温度850℃におけるスラリーのチャー収率は750

第3章 酸化改質炭とメタノール系溶剤から調製したスラリーの迅速熱分解

℃のチャー収率と比較して増加している。これは従来の石炭熱分解では見られなかった現象で、メタノールに抽出された成分が高温でコーキングしたか、あるいは、ミクロポア内に保持された抽出物が迅速熱分解時に抽出残渣と相互作用して共炭化などが起こったことによるものと推測される。

Fig.3.8(b)(c)(d)に示すタール収率、BTX収率および炭化水素ガス(HCG)収率は、全ての熱分解温度において、スラリーを熱分解することによって増加している。特に750℃ではタール収率は24kg/100kg-coal、HCG収率は11kg/100kg-coalにも達した。また、

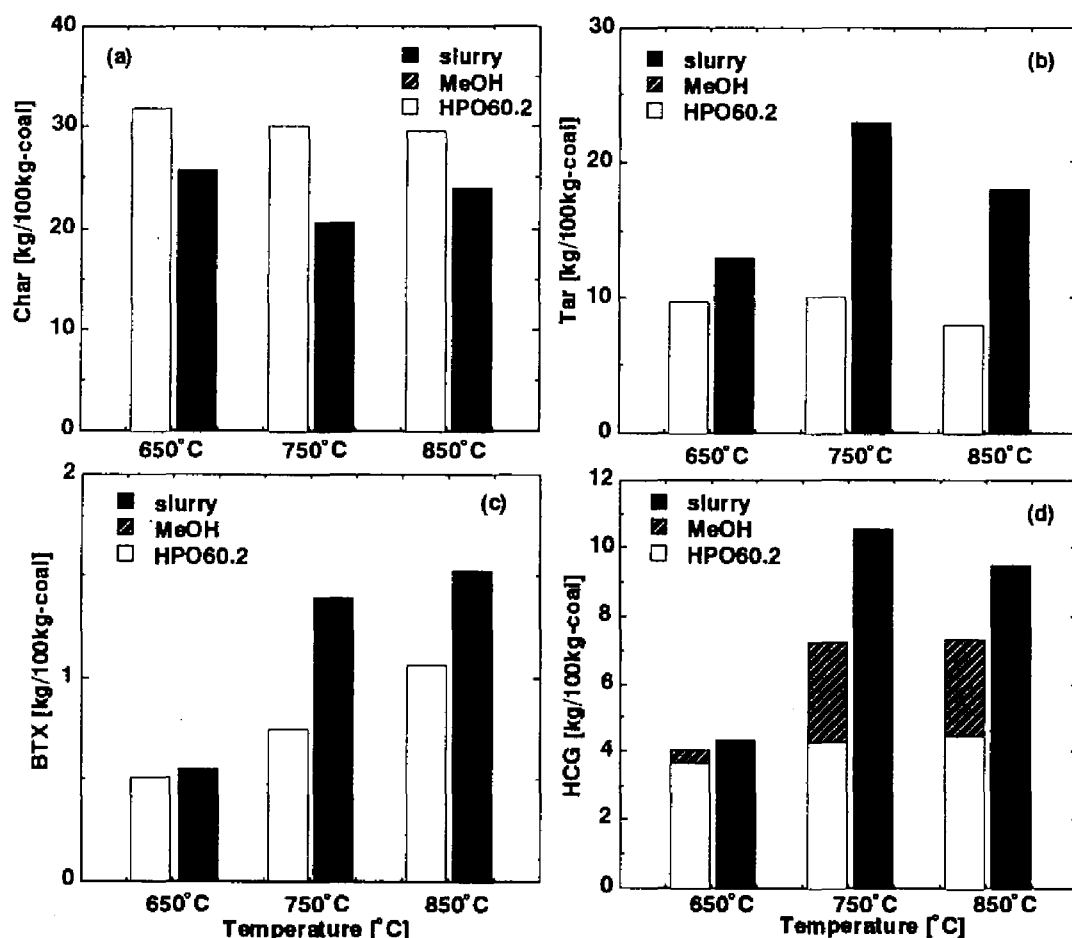


Fig.3.8 熱分解温度の生成物分布に対する影響 (HPO60.2-MeOHスラリー)

BTX収率はこの温度範囲では、熱分解温度に対して単調に増加した。なお、HCGはメタノールからも生成する（Fig.3.8dの網掛けバー）が、メタノールの分解率はTable3.3で示したように、スラリー中と溶剤単独の熱分解で分解率はスラリーの方が高いため、その分を考慮しなくてはならない。しかし、メタノールの分解率の増加によるHCG収率の増加分を考慮しても、HCG収率はスラリーの熱分解によって増加していた。

Fig.3.9にタールの蒸留曲線に対する熱分解温度の影響を示す。いずれの温度においても、スラリーの熱分解では酸化炭単独の熱分解結果と比較して沸点が280℃以上の成分が増加しており、この成分の収率の差がスラリーの熱分解によるタール収率の増加分のほとんどを占めていることがわかる。

熱分解温度の上昇に伴って、沸点が250℃以下の比較的低分子の成分が若干増加する。沸点が350℃以上の高分子成分は熱分解温度750℃では増加するが、熱分解温度850℃では増加しない。さらに、沸点が250～350℃の成分は、熱分解温度が750℃では大きく増加しているが、850℃では減少している。したがって、熱分解温度の上昇に伴って、沸点が250～350℃の成分が分解し、BTXあるいはHCGの低分子が生成したものと考えられる。また熱分解温度850℃では、沸点が350℃以上の高分子成分がコーキングしてチャーとなったものと考えられる。

これらの結果は、メタノール膨潤の効果によって多量に生成した比較的高分子のタールは、気相でさらに分解あるいはメタノールの分解で生成したラジカルと反応してBTX等の低分子化合物に分解・水素化されることを示している。しかし、高温では、これらの高分子タール成分の低分子化反応だけでなく、コーキング反応も起こりやすいことを示している。

③テトラリン添加の影響

次に、転化率、タール収率をさらに向上させることを目的に、メタノールに水素供与性の溶剤であるテトラリンを加えた溶媒で調製したスラリーの熱分解を実施した。Table3.2に示したように、HPO60.2-メタノール/テトラリン混合溶媒スラリー中

第3章 酸化改質炭とメタノール系溶剤から調製したスラリーの迅速熱分解

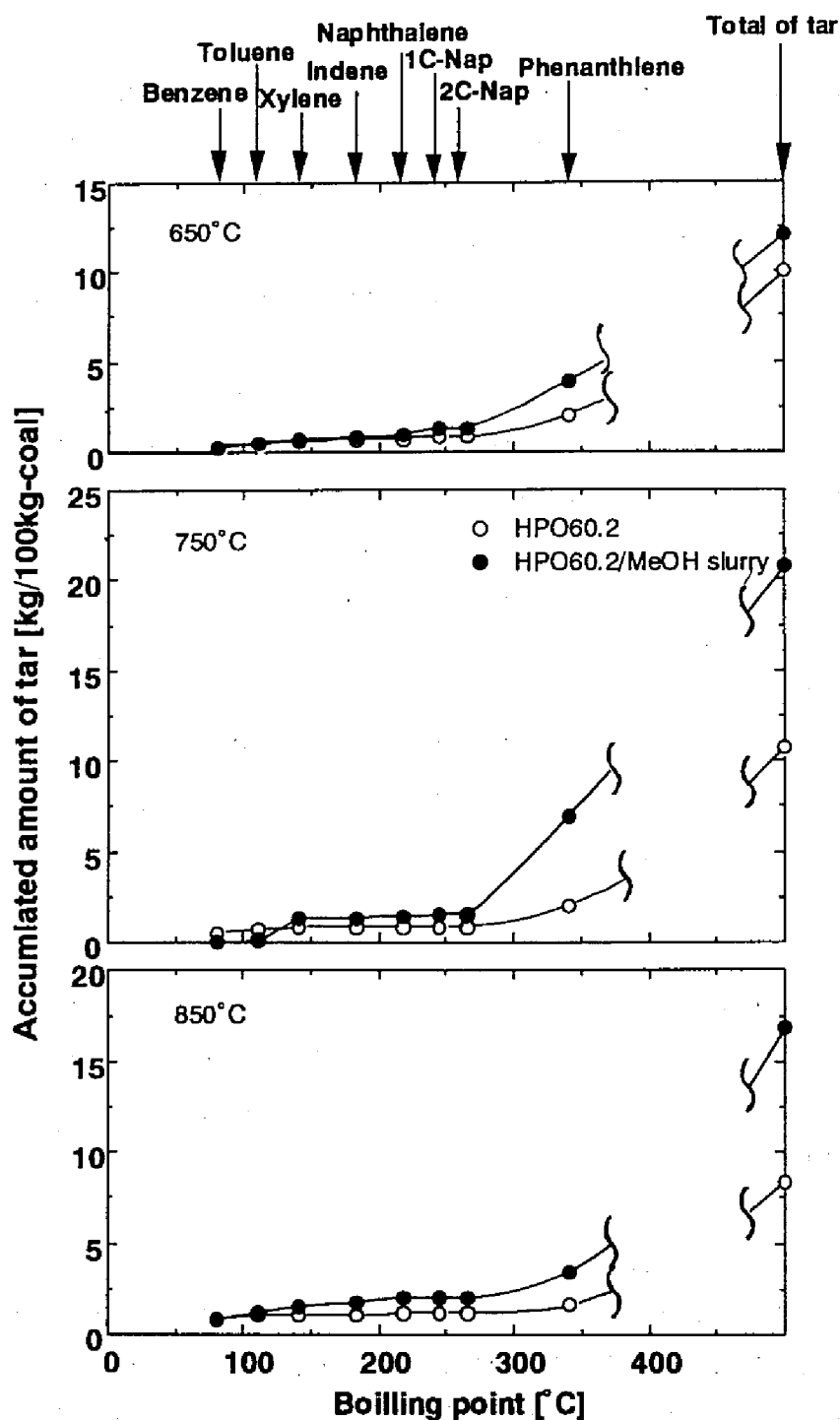


Fig.3.9 タールの成分分布に対する熱分解温度の影響 (HPO60.2-MeOHスラリー)

では、酸化改質炭は37%も溶解している。また、Fig.3.4に示したように、抽出残渣の膨潤率は1.59にも達した。したがって、メタノール/テトラリン混合溶媒スラリー中では、大量のメタノールとテトラリンおよび抽出物が石炭のマイクロ細孔中に保持されていると考えられる。このような状態にあるメタノール/テトラリン混合溶媒スラリーを熱分解した結果をFig.3.10に示す。この図では、メタノールを単独で熱分解した場合の収率（斜線バー）に加えて、テトラリンを単独で熱分解した場合の収率（網掛けバー）が加わっている。スラリーを調製して熱分解することによる効果は、先述のメタノールスラリーの熱分解結果の場合と同様に議論した。

Fig.3.10(a)に示すチャー収率は、全ての温度において、メタノール/テトラリン混合溶媒スラリーを熱分解した結果が酸化炭を単独で熱分解した結果と比べて減少している。しかし、高温ほどその効果は小さく、850℃においては転化率の向上はわずかである。さらに、熱分解温度850℃のチャー収率は750℃のチャー収率よりも大幅に増加している。これは先の酸化改質炭-メタノールスラリーの熱分解でも述べたように、スラリー化溶剤中に溶解した成分が高温でコーキングしたか、あるいは、抽出残渣のマイクロポア内に保持された溶解成分がコーキングしたり抽出残渣と共炭化したことによるものと考えられる。特にメタノール/テトラリン混合溶媒では酸化炭は37%も抽出されるので、この影響が顕著に現れたものと考えられる。

Fig.3.10(b)(c)(d)に示したタール収率、BTX収率およびHCG収率はいずれも熱分解温度が高くなるほど増加している。また、スラリーを調製して熱分解することによって、タール収率、BTX収率は750、850℃で、HCGは650、750℃で増加している。特に、熱分解温度850℃におけるタール収率は45kg/100kg-coalにも達した。しかし、添加したテトラリン自身も分解してタール、BTXおよびHCGを生成するため、テトラリンの分解率も考慮に入れる必要がある。テトラリンの分解率については後述するが、これを考慮した場合、750、850℃におけるBTX収率や850℃におけるタール収率以外は顕著な効果は見られなかった。

スラリーを熱分解したときのスラリー中のテトラリンの分解率とテトラリンを単独で熱分解した場合の分解率との比較をFig.3.11(a)に示す。テトラリン分解率は斜線

第3章 酸化改質炭とメタノール系溶剤から調製したスラリーの迅速熱分解

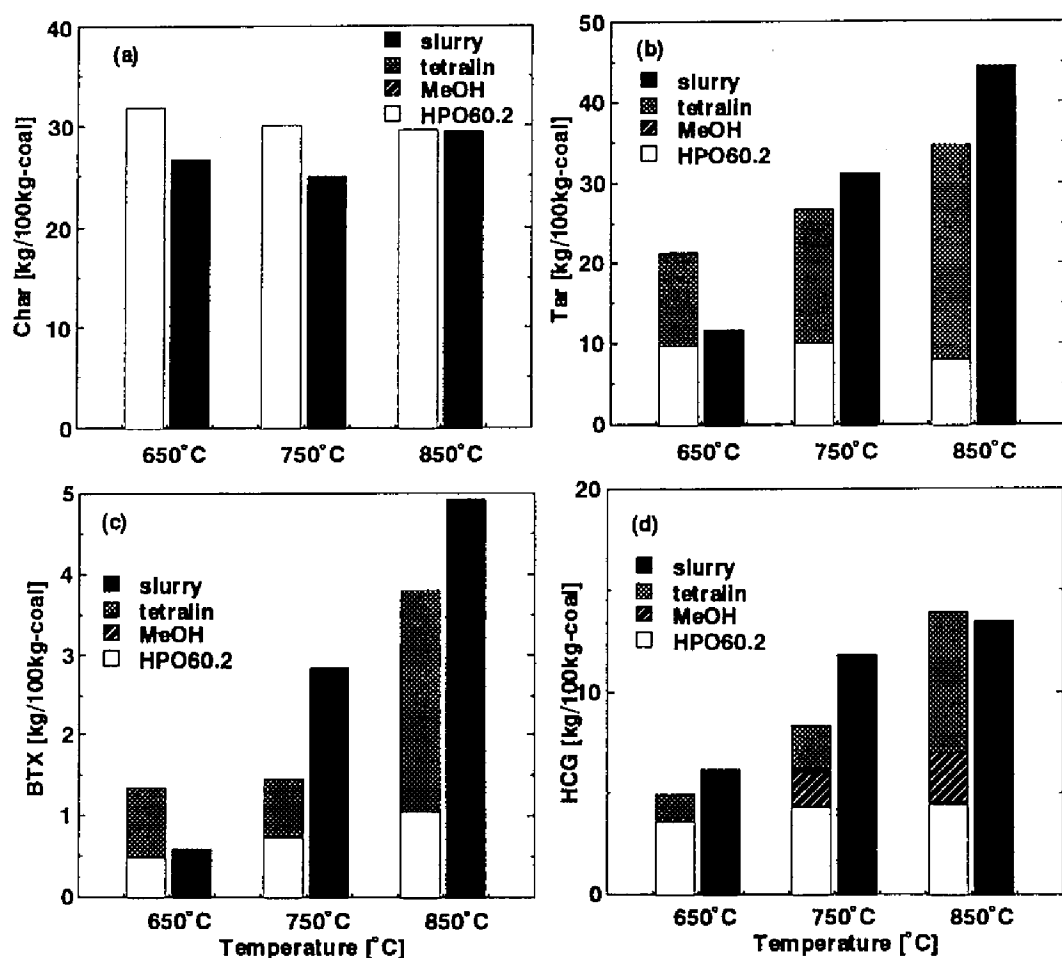


Fig.3.10 酸化炭-メタノール/テトラリン混合溶媒スラリーの熱分解結果

バーと白ぬきバーの合計で、斜線バーはナフタレンの生成量である。白ぬきバーはテトラリンの分解によって生成したナフタレン以外の生成物の量である。全ての温度において、テトラリンの分解率はテトラリンを単独で熱分解した場合よりも大きい。しかし、ナフタレンの生成量は、テトラリンを単独で熱分解した場合とほとんど差はなかった。三浦らは、石炭-メタノール/テトラリンスラリーを熱分解した場合、テトラリンはもっぱら脱水素されてナフタレンになることを示した¹⁾。一方、酸化改質炭スラリーの場合は、生成したナフタレンがさらに分解、あるいは改質炭

と共炭化しているものと考えられる。この結果も、高温におけるチャー収率の増加と関係づけられる。また、Fig.3.11(b)にメタノールの分解率を示すが、750、850℃において増加していた。

これらの結果から、改質炭-メタノール/テトラリン混合溶媒スラリーの熱分解で

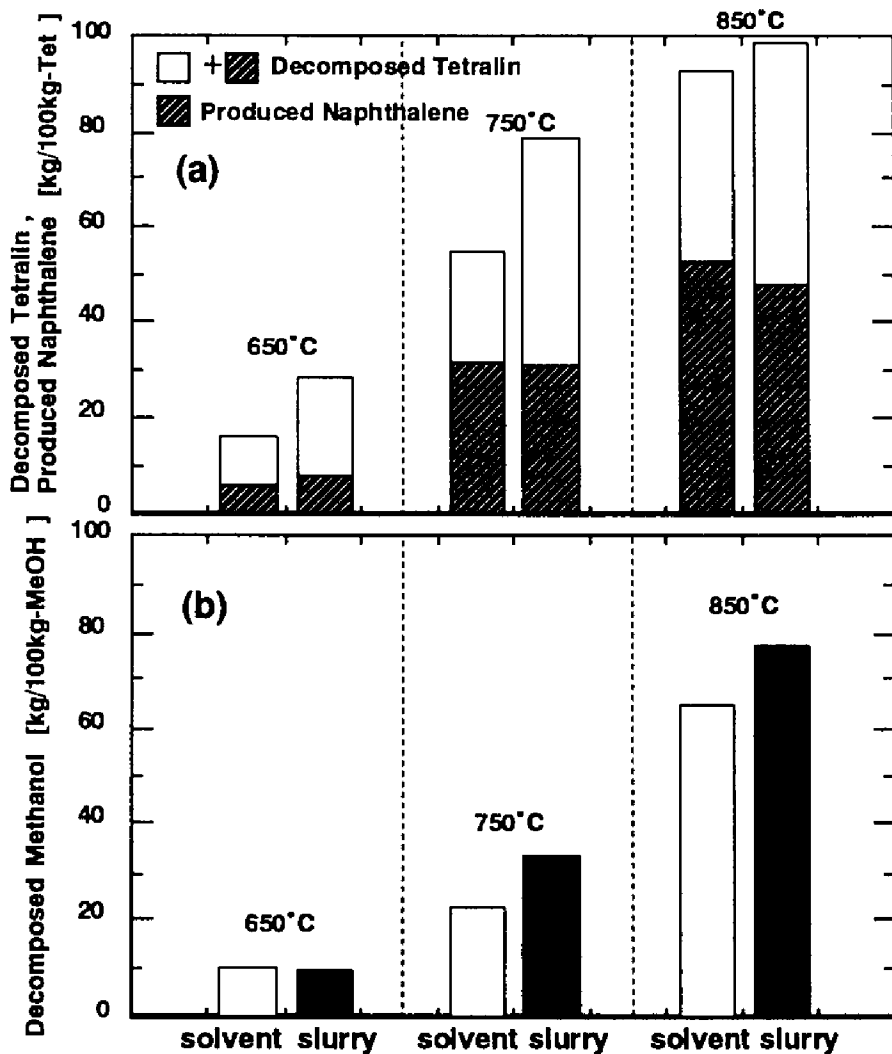


Fig.3.11 酸化炭-メタノール/テトラリン混合溶媒スラリー中のテトラリン分解率(a), メタノール分解率(b)

第3章 酸化改質炭とメタノール系溶剤から調製したスラリーの迅速熱分解

は、多くのメタノール、テトラリンが改質炭のミクロ細孔内に緊密に保持されているため、架橋形成反応が抑制されるとともに、メタノール及び、より水素供与能の大きいテトラリンから水素が熱分解フラグメントへ効率的に供与される。これらの効果は転化率、タール収率を増加させるように働く。しかし、抽出物もまた、改質炭中に保持されており、それがコーキング・共炭化したために転化率、タール収率の増加が小さいものであったと推測される。

④溶媒抽出の影響

これまでの結果から、改質炭-メタノール系溶剤スラリーの迅速熱分解は、転化率あるいはタール収率、BTX等の有用化学物質の収率を増加するのに有効な熱分解方法であることが分かった。しかし、高温ではチャー収率が増加するなど従来の石炭-メタノール系溶剤スラリーの熱分解には見られなかったような現象が起きることも明らかになった。この最も大きな理由は、酸化改質炭が溶剤中に大量に抽出され、その抽出物が熱分解時に何らかの影響を及ぼしたためと考えられる。

そこで、溶媒抽出の影響を検討するために、次の5種類の試料の熱分解挙動を比較した。

- A. 酸化改質炭
- B. 酸化改質炭-メタノール/テトラリン混合溶媒スラリー
- C. 抽出残渣-メタノール/テトラリン混合溶媒スラリー
- D. メタノール/テトラリン混合溶媒による抽出液
- E. メタノール/テトラリン混合溶媒による抽出残渣

これらの5種類の試料のイメージ図をFig.3.12に示す。試料Cは、固体試料そのものは試料Eと同一であるが、試料の周りあるいは試料内に溶媒及び抽出液が存在する。これらの試料の熱分解温度650, 750, 850℃における試料100kg基準のチャー収率をTable3.4に示す。なお、抽出残渣スラリー（試料C）のチャー収率は、スラリー（試

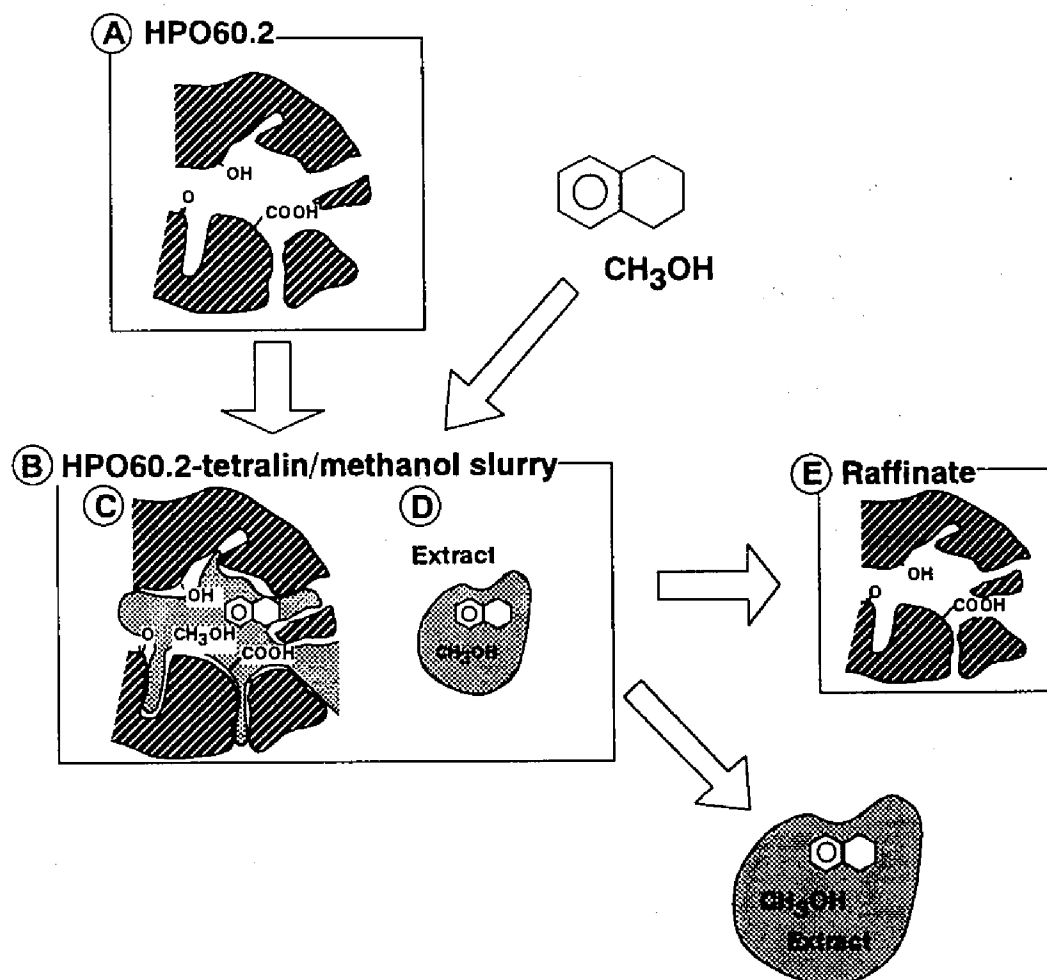


Fig.3.12 酸化炭-メタノール/テトラリンスラリーにおける試料の状態模式図

料B) のチャー収率から抽出液 (試料C) のチャー収率を差し引いて、試料基準に換算した値である。

まず、チャー収率が高く転化率が低いのは抽出残渣 (試料E) であった。この収率は酸化改質炭単独の熱分解収率よりも高い。これは、試料Eが酸化改質炭から主に低分子の成分が抽出された不活性な固体であるためである。次に、抽出残渣 (試料E) とこの抽出残渣のスラリーである試料Cのチャー収率を比較すると、熱分解温度650℃, 750℃では試料Cのチャー収率の方が小さい。これは、スラリー中で抽出

第3章 酸化改質炭とメタノール系溶剤から調製したスラリーの迅速熱分解

Table3.4 酸化炭-メタノール系溶剤スラリー中における各試料のチャー収率（試料基準）

		Char yield [kg/100kg-sample]		
sample		650°C	750°C	850°C
①	HPO60.2	44.4	42.6	41.9
②	HPO60.2 - methanol/tetralin slurry	37.8	35.4	41.1
③	Raffinate in tetralin/methanol slurry	41.2	35.6	47.4
④	Extract	24.9	25.0	22.0
⑤	Raffinate	48.6	45.0	42.3

残渣が膨潤している効果によるものである。しかし、熱分解温度850°Cでは試料Cのチャー収率が大きい。これは、先述のように高温では抽出物との共炭化が起こるためと考えられる。

最もチャー収率が低い、すなわち転化率が高いのは抽出液（試料D）で、熱分解温度850°Cではチャー収率が22.0kg/100kgにまで減少した。この結果は、溶剤中に抽出された成分だけを熱分解することによって大幅に転化率が向上することを示している。したがって、もし石炭の大部分を抽出できれば、その抽出液を熱分解することによって、石炭の大部分を揮発性物質に転換することも可能になるかもしれない。

3.4 結論

石炭を酸化改質処理して石炭構造を緩和、膨潤サイトを増加させた後に、スラリーを調製して迅速に熱分解する方法を提案し、以下の知見を得た。

①酸化改質炭-メタノールスラリー系溶剤スラリー中では酸化改質炭は多量に抽出されており、抽出物が潤滑剤のような働きをする。そのため、ここで調製したスラリーは石炭から調製したスラリーよりも流動性に優れていた。また、その抽出残渣は高い膨潤率を示した。

②酸化改質炭-メタノールスラリーを迅速に熱分解すると、転化率、タール、B T X 収率を大幅に増加できる。たとえば、750℃で熱分解すると、チャー収率は21kg/100kg-coalにまで減少し、タール収率は24 kg/100kg-coal にまで増加した。

③ 転化率、タール収率の飛躍的な増加は、膨潤した酸化改質炭内に緊密に保持されたメタノールによる架橋形成反応の抑制、粒子内部でのメタノールからの効率的な水素化促進と、粒子外でのメタノール蒸気からタールフラグメントへの効率的な水素移行によってもたらされたと考えられた。

④ 水素供与性溶剤のテトラリンとメタノールとの混合溶媒から酸化改質炭のスラリーを調製して熱分解すると、酸化改質炭を単独で熱分解するよりは転化率が向上するが、酸化改質炭-メタノールスラリーと比較すると転化率は減少した。これは酸化改質炭がこのスラリー中では35%近くまで抽出され、この抽出成分が熱分解時に抽出残渣と共炭化することによると考えられた。

⑤スラリーを抽出液、抽出残渣に分け、それらを別々に熱分解すると、抽出液の転化率は80%近くにも達することを明らかにした。この結果から、石炭の大部分を抽出して熱分解する、より高効率な熱分解法の可能性が示唆された。

第3章 酸化改質炭とメタノール系溶剤から調製したスラリーの迅速熱分解

参考文献

- 1) Wanzl, W., *Fuel Process. Technol.*, **20**, 317 (1988).
- 2) Calkins, W. H. and Bonifaz, C., *Fuel*, **63**, 1716 (1984).
- 3) Steinberg, M. and Fallon, P. T., *Hydrocarbon Process.*, Nov., 92 (1982).
- 4) Doolan, K. R. and Mackie, J. C., *Fuel*, **64**, 400 (1985).
- 5) Run-Ling, R., Itoh, H., Makabe, M., and Ouchi, K., *Fuel*, **66**, 643 (1987).
- 6) Cypres, R. and Baoqing, L., *Fuel Process. Technol.*, **20**, 337 (1988).
- 7) Huttinger, K. J. and Sperling, R. E., *Proc. Int. Conf. on Coal Sci.*, 699 (1987).
- 8) Miura, K., Mae, K., Asaoka, S., Yoshimura, T. and Hashimoto, K., *Energy & Fuels*, **5**, 340 (1991).
- 9) Miura, K., Mae, K., Asaoka, S., Yoshimura, T., Masuda, K. and Hashimoto, K., *Energy & Fuels*, **5**, 803 (1991).
- 10) 三浦孝一, 前 一広, 中川浩行, 内山元志, 橋本健治, 日本エネルギー学会誌, **71**, 107 (1992).
- 11) Miura, K., Mae, K., Murata, A., Sato, A., Sakurada, K. and Hashimoto, K., *Energy & Fuels*, **6**, 179 (1992).
- 12) 前 一広, 三浦孝一, 桜田清恭, 橋本健治, 日本エネルギー学会誌, **72**, 794 (1993).
- 13) 三浦孝一, 前 一広, 脇保英之, 橋本健治, 化学工学論文集, **20**, 926 (1994).

第4章 低温液相酸化した低品位炭の汎用溶剤による室温での抽出

4.1 緒言

化石資源の中で最も豊富である褐炭やリグナイトの低ランクの石炭の有効利用法を開発することが、非常に重要になってきている。しかし、現在でもなお、輸送や貯蔵などのハンドリングの面での困難さが、これらの石炭の利用を妨げる要因の一つである。この欠点を克服するために、石炭を流体化するいくつかの方法が提案されてきた。その一つが石炭-水スラリー (Coal-Water-mixture; CMM) である。しかし、褐炭の場合には石炭中にカルボキシル基や水酸基等の親水性の官能基が多く含まれているため、高濃度のスラリーの調製は非常に難しい。また、低ランク炭の流体化の方法として石炭の液化が試みられているが、それは現時点では経済的に成立しない。

このように、低ランク炭を流体化できる実用可能な方法はいまだ開発されていない。もし、溶剤抽出によって低ランク炭のほとんどを抽出できれば、それは新しい石炭の流体化といえる。また、石炭転換プロセスへの適用を考慮すると、安価でしかも石炭由来の溶剤による抽出が望まれる。さらに、前章において酸化改質炭-メタノール/テトラリン混合溶剤スラリー中で溶剤に抽出された成分は、非常に高い転化率を示すことが分かっており、そのような溶剤抽出法の開発によって新しい石炭の高効率転換技術が確立できる可能性がある。

石炭の種々の溶剤による抽出は、主として石炭の構造の解析を目的に古くから試みられてきた。最近、一部の石炭は特殊な溶剤をによって70wt%以上も抽出されることが報告された¹²。しかし、低ランク炭は非常に高い極性を示す溶剤でも10wt%以下しか抽出さない¹³。低ランク炭の抽出率を増加するために、石炭を前処理する数々の方法が試みられている。西岡らはリグナイトをマレイン酸処理し、極性溶剤を用いて多段抽出を試みたが、その抽出率は最大でも25wt%であった⁶。

第4章 低温液相酸化した低品位炭の汎用溶剤による室温での抽出

Winansら⁷は5種類の石炭をピリジンの沸点において10h抽出し、その残渣を水酸化カリウムとエチレングリコールの混合物中で250℃に加熱した。その結果、リグナイトは88wt%以上抽出されたと報告している。また大内ら⁸やBrooksら⁹は、数種の褐炭をアルカリ金属のアルコール溶液中で200～400℃で数時間処理してからピリジンで抽出すると80～100wt%も抽出されることを報告した。さらに、Mattuoら¹⁰は0.25MのBu₄NOH水溶液によってリグナイトを膨潤してからピリジン、メタノール、1M-Bu₄NOHの混合溶媒によって抽出すると、70wt%も抽出できると報告している。このように、低ランク炭を高収率で抽出するには、過酷な条件下における前処理と、高い極性をもつ溶剤を使用することが必要である。

石炭の溶剤による膨潤もまた、石炭の高分子架橋構造を解明する手段として詳細に検討されてきた。何人かの研究者はアルコール系の混合溶媒を用いることによって石炭の膨潤率が増加することを発見した。Hombach¹¹やGreenら¹²はアミンとアルコールの混合溶媒で石炭の膨潤を試みた結果、石炭の膨潤率はメタノールの体積分率が0.3であるとき最大となったと報告している。雨宮ら¹³もメタノールとテトラリンの混合溶媒で石炭の膨潤を行い、同様の結果を得ている。これらの結果はメタノール系混合溶媒が石炭を膨潤する能力が高いことを示している。

本章では、低ランク炭を過酸化水素あるいは空気によって比較的穏和な条件下で酸化して酸化改質炭を調製した。その酸化改質炭を極性溶媒、及び低級アルコールと無極性溶剤の混合溶媒による抽出を試みた。さらに、抽出の機構を石炭の酸化による構造変化と溶剤の溶解度パラメータの観点から検討した。

4.2 実験

4.2.1 酸化改質炭の調製

使用した石炭は豪州褐炭(Morwell, MW)、カナダ産褐炭(Highvale, HV)、アルゴンヌ標準褐炭(North Dakota Beulah Zap, ND)、ならびに日本産亜澁青炭(Taiheiyō, TC)で

ある。これらの石炭を74 μ m以下に粉碎し、110℃において24h真空乾燥した後に使用した。石炭の酸化は次の方法で実施した。

①過酸化水素水酸化

フラスコに石炭を2gとり、30%過酸化水素水を20ml加える。そのフラスコを60℃あるいは25℃に保ったウォーターバス中で保持する。所定の時間酸化した後に冷水を加え、反応を終了させた。そして、残った固体分を濾過し、60℃で24時間真空乾燥して酸化改質炭を得た。

②空気酸化炭の調製

酸化方法の影響を検討するために、MWについては空気による酸化も行った。石炭10gを石英綿ではさんでパイレックス管中に固定し、空気気流中（250cc/min）で赤外線イメージ炉を用いて250℃に昇温し、所定の時間酸化した。

調製した酸化炭は、酸化法（過酸化水素水酸化; HPO, 空気酸化; AO）、酸化温度(T)、及び酸化時間(t)をら、HPO60.2、AO250.4のように略記して区別した。

4.2.2 酸化炭の抽出

原炭あるいは酸化炭を室温で数種類の極性溶剤とアルコールをベースとした2成分の混合溶剤によって抽出した。アルコールとの混合溶媒として用いた溶剤はm-キシレン(m-X)、1-メチルナフタレン(1MN)、2-メチルナフタレン(2MN)、ベンゼン(B)、テトラリン(Tet)、フェノール(Ph)、テトラヒドロフラン(THF)である。アルコールとしてはメタノール(MeOH)、エタノール(EtOH)、1-プロパノール(PrOH)、2-メチル-1-プロパノール(2M1P)を用いた。さらに、極性純溶媒による抽出にはメタノール(MeOH)、テトラヒドロフラン(THF)、ピリジン(Py)、ジメチルホルムアミド(DMF)、及びジメチルスルホキシド(DMSO)を用いた。

抽出は以下のように行った。約200mgの試料に6mlの溶剤を加え、超音波を照射

第4章 低温液相酸化した低品位炭の汎用溶剤による室温での抽出

しながら25℃で4時間保持した後、遠心分離して抽出液を取り除く。残った残渣に再び6mlの溶剤を加えて、同様に超音波の照射下、25℃で3時間保持した後、再び遠心分離した。この操作を3回繰り返す。その後、過剰のメタノールを加えて、遠心分離している。これを4回繰り返して抽出残渣中に残留する溶剤を取り除く。その後、60℃で24時間真空乾燥してから抽出残渣の重量を測定して、抽出率を計算した。

4.2.3 酸化炭及びその抽出物の特性評価

石炭の酸化に伴う特性の変化を以下の機器分析法を用いて検討した。

①元素組成

原炭と酸化改質炭の元素分析値をCHNコーダ(Yanaco MT-500)を用いて測定し、酸化に伴う元素の収支を検討した。

②試料中の含酸素官能基をF.T.i.r. (島津FT-4300)を用いて測定し、酸化に伴う官能基の形態変化を検討した。測定にはKBr法を用い、試料と臭化カリウムを1/100 (質量比)の割合で混合して、700kg/cm²の圧力で錠剤成型し、作製した錠剤の赤外吸収スペクトルを測定した。

③構造分析

MW原炭およびその酸化改質炭については、試料中の炭素の帰属を固体¹³C-n.m.r.を用いて測定し、テトラメチルシランを基準物質としたケミカルシフトから、酸化に伴う炭素の形態変化を定量的に検討した。

③平均分子量

抽出物をジメチルホルムアミドに溶解して、GPC (Gel Permeation Chromatograph)法を用いて液体クロマトグラフ (検出器; 島津RID6A, カラム; 島津GPC-80MD, 移動相; ジメチルホルムアミド, 流量; 0.7 ml/min) により分子量分布を測定した。分子量の校正には、構造既知のノボラック型フェノール樹脂 (分子量100~3000) を用いた。

4.3 結果と考察

4.3.1 酸化に伴う石炭の構造変化

酸化処理は、石炭をより抽出されやすい構造に変化させることを目的に試みた。しかし、酸化処理を施すことによって、石炭の一部が酸化されて転化し、質量は減少する。そこで、まず酸化に伴って石炭から生成する成分と、それらの収率について検討した。

まず、予備実験の結果から、過酸化水素酸化による酸化では炭酸ガスと水溶性の有機酸が、空気による酸化では炭酸ガスのみが生成することを確認した。Table4.1に、酸化に伴う石炭の固体（酸化炭）、炭酸ガス及び水溶性有機酸への転化率を示す。また、酸化炭の元素分析値ならびに元素比H/C、O/Cの値も示す。MW炭を空気で4時間酸化すると(AO250.4)、石炭中の炭素の炭酸ガスへの転化率（炭素転化率）は0.2であった。これは炭素の20%が酸化中に炭酸ガスとなって損失していることを示している。一方、MWを過酸化水素水で60℃において2時間酸化すると炭酸ガスへの転化率は0.04、水溶性有機酸への転化率は0.17であった。水

Table4.1 酸化に伴う炭素の収支と酸化炭の元素分析値

Sample	Carbon conversion through oxidation			Ultimate analysis of the oxidized coal [wt%,daf]				mol ratio	
	solid	CO ₂	water soluble organics	C	H	N	O(diff)	O/C[-]	H/C[-]
MW	Raw	1.00	-	64.0	4.7	0.7	30.6	0.359	0.881
	HPO25.4	0.96	0.02	61.6	4.6	0.6	33.2	0.404	0.896
	HPO60.2	0.79	0.04	60.1	4.9	0.7	34.3	0.428	0.978
	AO250.4	0.80	0.20	68.4	3.8	1.0	26.8	0.294	0.666
HV	Raw	1.00	-	67.0	4.3	1.0	27.7	0.310	0.770
	HPO60.2	0.70	0.08	63.0	4.3	1.0	31.7	0.377	0.819
TC	Raw	1.00	-	72.4	5.6	1.4	20.6	0.213	0.928
	HPO60.2	0.94	0.02	71.3	5.9	1.5	21.3	0.224	0.993
	HPO40.24	0.80	0.07	71.2	7.3	1.1	20.4	0.208	1.199

溶性有機酸は回収して有効に利用できるもので、MWから調製したHPO60.2に関しては、酸化に伴う炭素の損失は4%であるといえる。同様にHVから調製したHPO60.2では炭素の22%は水溶性有機酸として回収できるので、酸化による炭素の損失は8%のみといえる。これらの結果は過酸化水素水による酸化処理は空気による酸化処理と比較して、質量の損失を抑える点では優れていることを示している。

次に、MWについて過酸化水素による酸化に伴う固体の特性変化をより詳細に検討した。Table4.1に示したように、HPO25.4、HPO60.2のH/CとO/Cの値はともに原炭と比較して増加している。これは、過酸化水素で酸化すると水素と酸素が-OHとして石炭に導入されるためである¹⁴。

Fig.4.1に、酸化炭と原炭の赤外線吸収スペクトルの比較を示す。過酸化水素水で酸化した石炭 (HPO25.4、HPO60.2) は原炭に比べて1710 cm^{-1} のカルボキシル基のピーク^{15,16}が発達している。それに対して、空気で酸化した石炭(AO250.2)は

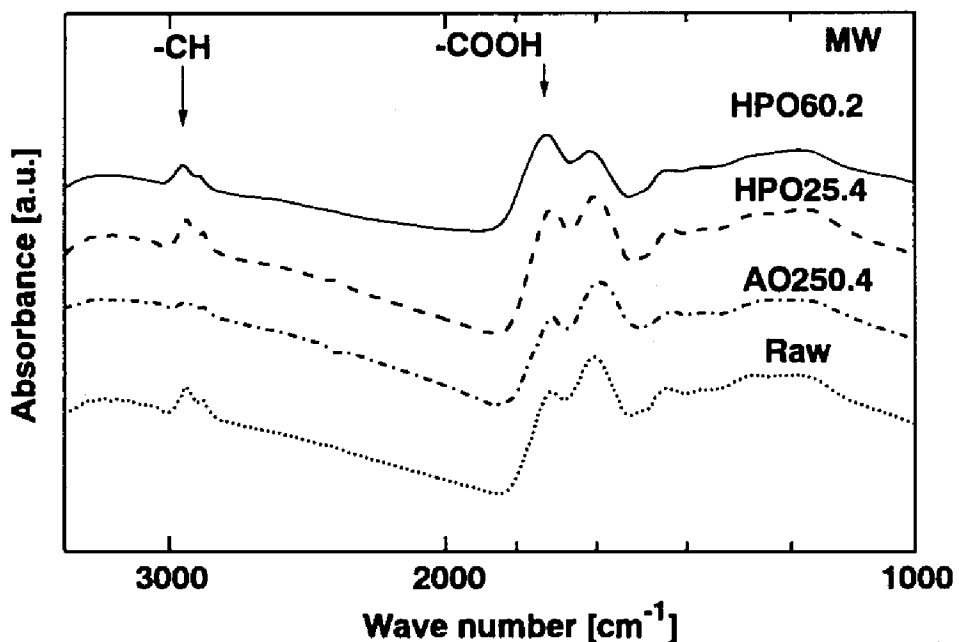


Fig.4.1 石炭・酸化炭の赤外線吸収スペクトル (MW)

1600cm⁻¹付近のエーテルあるいはケトンのピークが発達している。

Table4.2に、¹³C-n.m.r.で測定したMW原炭あるいはHPO60.2中の炭素の分布を示す。過酸化水素による酸化を通して、カルボキシル基(-COOH)、R-OHを含むO-Aliphatic、脂肪族炭素の割合が増加している。逆に、フェノール性水酸基 (Ar-O-

Table4.2 ¹³C-n.m.r.から決定したMW原炭・過酸化水素酸化炭の炭素分布[%]と構造パラメータ

Carbon Type		Raw	HPO60.2
Aromatic Carbon	H-C=O, =C=O	1.81	3.83
	COOH	5.90	8.54
	Ar-OH	9.01	6.93
	Substitute	12.66	9.32
Aliphatic Carbon	Protonated	34.09	24.55
	C-O-C	0.94	6.01
	O-Methyl	1.63	3.69
	Aliphatic Methyl	27.22	28.40
Structural parameter	fa [-]	0.63	0.53
	M ₀ [kg/kmol]	156.4	196.8

a) 石炭基本ユニットの平均分子量

Arを含む)、置換芳香族炭素、水素化芳香族炭素の割合は減少している。この結果から、過酸化水素による酸化はAr-OHやAr-O-Arのような石炭中の共有結合の一部を切断し、-COOH、C-O-C、R-OHを生成すると考えられる。

4.3.2 極性溶剤による酸化改質炭の室温での抽出

Fig.4.2 に、MW原炭とそれから調製した酸化炭の極性溶剤による抽出率を示す。MW原炭の抽出率は、極性の強い溶媒であるピリジンやジメチルホルムアミドでもわずか数%である。AO250.4はどの溶剤にもほとんど抽出されない。一方、HPO60.2は全ての溶剤で大きく抽出され、ジメチルホルムアミドによる抽出率は92%にも達した。この結果は、今までに報告されている褐炭の抽出率と比べて非常に大きな値である。また、極性の弱いメタノールでも13%抽出できた。これらの結果は、過酸化水素による酸化によって、石炭の高分子架橋構造が大きく変化していることを示している。

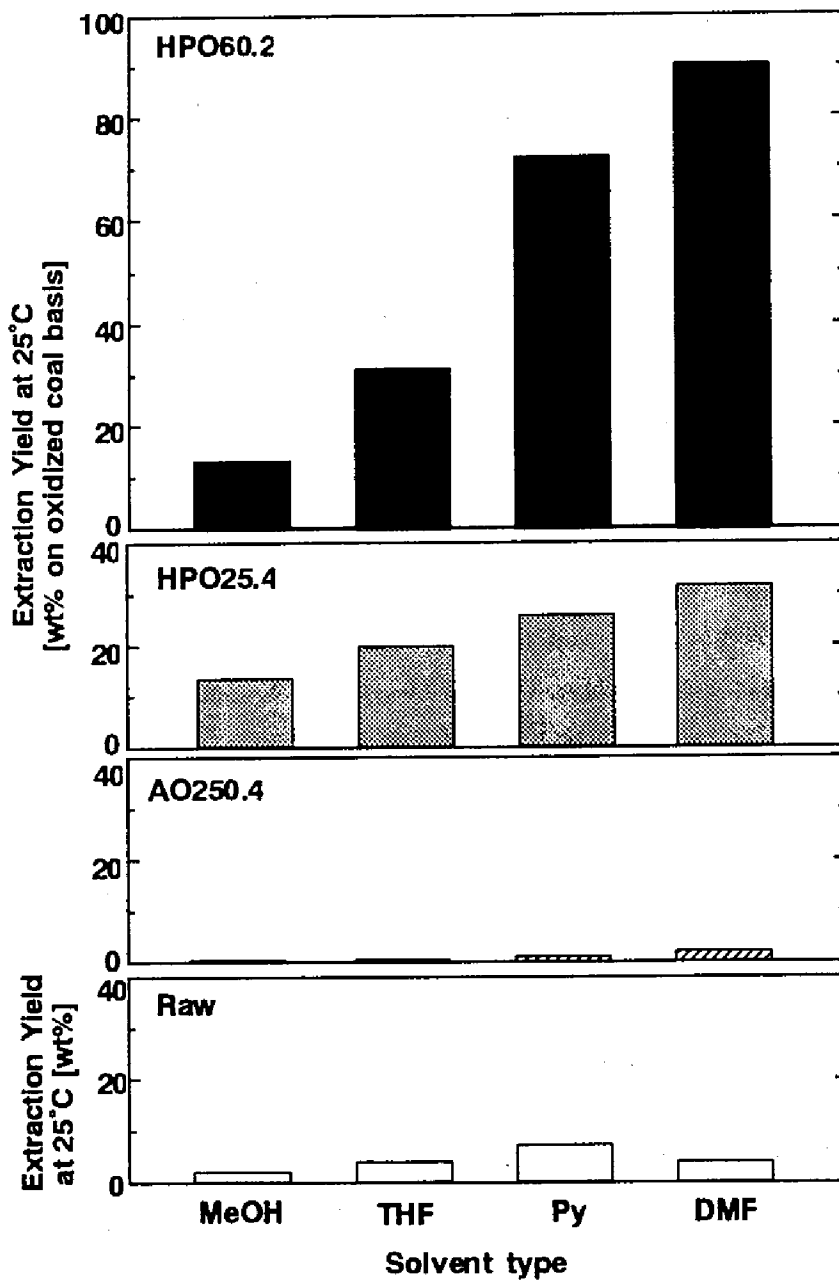


Fig.4.2 極性溶媒による抽出に対する酸化法・酸化条件の影響 (MW)

4.3.3 メタノール/1-メチルナフタレン混合溶媒による酸化炭の抽出

MWから調製したHPO60.2のジメチルホルムアミドによる抽出率は、Fig.4.2に示すように90%以上を示した。このような高い抽出率で石炭を抽出できることは、溶剤に溶解した抽出物を種々の分光学的な方法で分析できるため、石炭の構造を検討する上では非常に有用である。しかし、ジメチルホルムアミドは非常に高価な極性溶剤で、しかも爆発性である。そのため石炭転換プロセスに用いることはできない。石炭転換プロセスに用いるためには安価な汎用の溶剤で抽出する必要がある。

瀝青炭の抽出には、いわゆる正則溶液理論が適用でき、抽出率は溶媒の溶解度パラメータやドナー数、アクセプター数と密接に関係すると言われている¹。これに対して、低ランク炭を抽出できる溶剤は溶解力に加えて、水素結合のような非共有結合を切断できる能力をもつ必要があると考えられている¹⁷。MWから調製したHPO60.2は含酸素官能基が大幅に導入されて、水素結合サイトが増加しているため、これを抽出する溶剤には水素結合を切断するより強い能力が要求される。

メタノールは石炭中の水素結合を切断して石炭を大きく膨潤させるが、石炭を溶解する性質はない。これに対して、ナフタレンあるいはナフタレン誘導体などの2環芳香族化合物は、その溶解度パラメータの値から判断して、石炭を溶解する性質を持つと考えられる。そこで、メタノールと芳香族系溶剤から成る2成分溶剤によって原炭と酸化炭の抽出を試みた。

Fig.4.3に、メタノール/1-メチルナフタレン混合溶媒(1MN/MeOH)によるMW原炭と酸化炭の抽出率を示す。図の横軸は混合溶媒中のメタノールの体積分率(f)である。原炭は、メタノール($f=1$)や1-メチルナフタレン($f=0$)では全く抽出されないが、 $f=0.6$ 程度の混合溶剤では10wt%程度抽出された。HPO25.4はメタノールでも13%抽出され、また f の広い範囲で10wt%以上抽出された。HPO60.2はメタノールではHPO25.4と同程度しか抽出されないが、混合溶剤では大きく抽出され、 $f=0.56$ では84wt%以上も抽出された。これは、ジメチルホルムアミドでの抽出率に匹敵する値である。抽出率84wt%は酸化炭基準での値であるが、これを原炭基準で

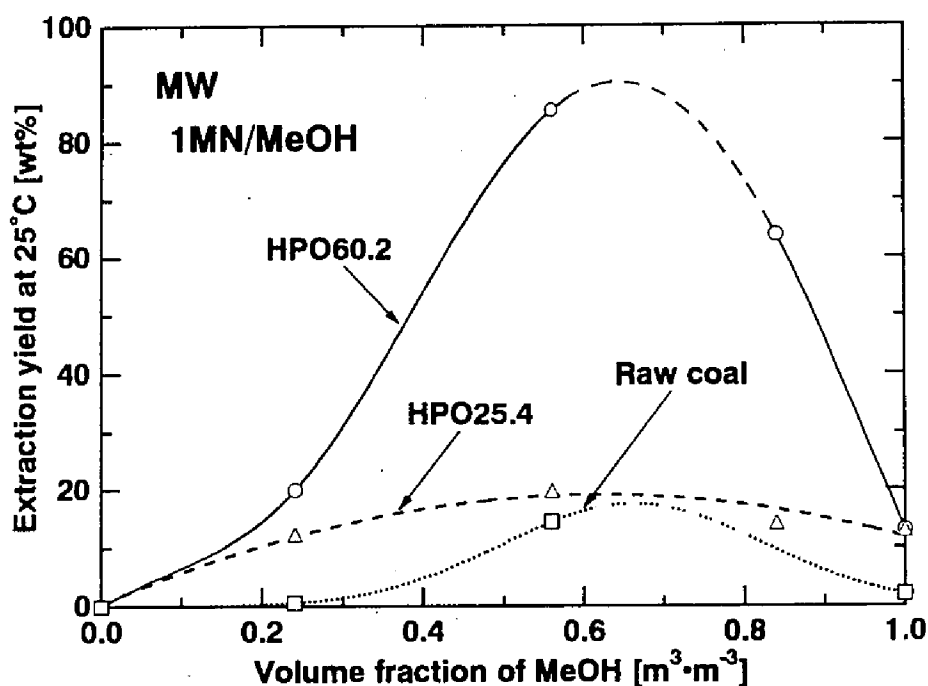


Fig. 4.3 メタノール/1-メチルナフタレン混合溶媒によるMW原炭及び過酸化水素酸化炭の室温下での抽出率

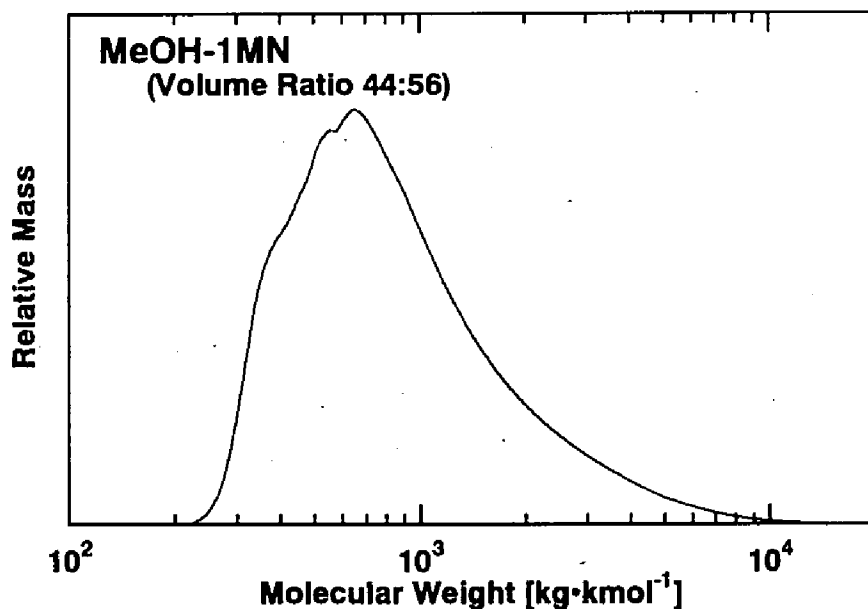


Fig. 4.4 メタノール/1メチルナフタレン混合溶媒抽出物の分子量分布(MW-HPO60.2)

表すと66wt%に相当する。この原炭基準の抽出率でも、今までに報告されている抽出率よりもはるかに大きい値である。さらに、酸化処理中に生成した水溶性有機酸も抽出されたものと考えて加算すると、原炭基準では83(66+17)wt%も抽出されたといえる。

Fig.4.4に、HPO60.2のメタノール/1-メチルナフタレン混合溶剤 ($f=0.56$) による抽出物(抽出率84wt%)の数基準の分子量分布を示す。分子量は240~10000の範囲に分布しており、数平均分子量は837であった。

このように、過酸化水素で液相酸化したMorwell褐炭は官能基が導入されるとともに、石炭マクロ分子の分子量が800程度まで低下し、メタノール/1-メチルナフタレン混合溶媒によって室温で80wt%以上も抽出されることが分かった。

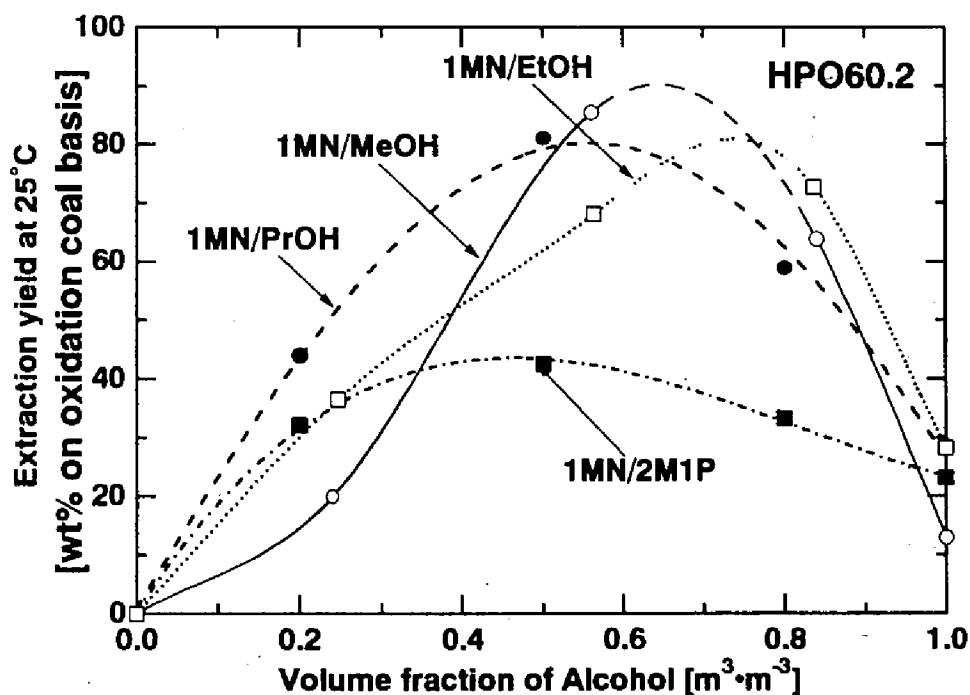


Fig.4.5 各種アルコールと1-メチルナフタレンの混合溶媒によるHPO60.2(MW)の室温下における抽出率

4.3.4 各種低級アルコール系混合溶媒による酸化炭の抽出

次に、MWから調製したHPO60.2の抽出に対する溶剤種の影響を検討した。Fig4.5に、1-メチルナフタレンと各種低級アルコール混合溶媒による抽出の結果を示す。エタノール/1-メチルナフタレン混合溶媒あるいは1-プロパノール/1-メチルナフタレン混合溶媒でも大きく抽出されることがわかる。しかし、2-メチル-1-プロパノール/1-メチルナフタレンによる抽出率の最大値は42wt%であった。これは2-メチル-1-プロパノールの分子サイズが使用したアルコールの中では最も大きいので、石炭中の水素結合サイトに十分に到達することができなかつたためと考えられる。Fig.4.6は、HPO60.2の抽出率に対するメタノールと組み合わせる溶媒の影響を検討した結果である。HPO60.2はメタノール/2-メチルナフタレン混合溶媒でも大きく抽出され、 $f_v=0.56$ で抽出率が80wt%以上にも達した。しかし、メタノール/キシレン混合溶媒によるHPO60.2の抽出率は最大でも33wt%であった。これは、

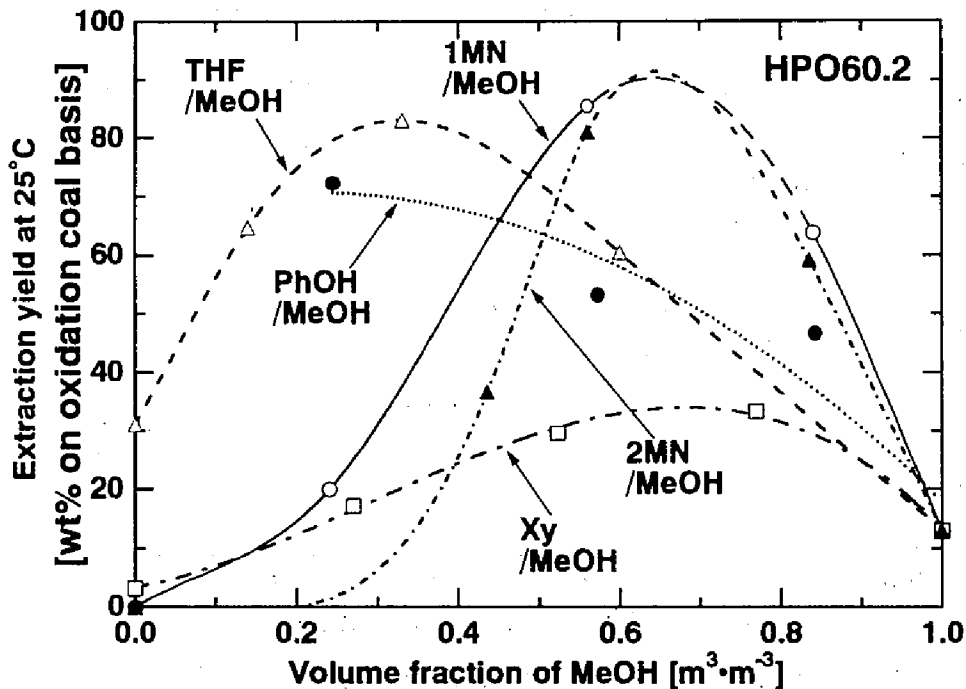


Fig.4.6 メタノールと各種有機溶剤の混合溶媒によるHPO60.2(MW)の室温下における抽出率

キシレンは石炭を溶解する力が1-メチルナフタレンよりも弱いためであると推測できる。

一方、メタノールと極性溶剤とを組み合わせたメタノール/テトラヒドロフラン混合溶媒やメタノール/フェノール混合溶媒でHPO60.2を抽出すると、抽出率は $f=0.3$ において70~80wt%に達している。最大の抽出率を与えるメタノール体積分率の値はメタノールと無極性溶媒の混合溶媒における場合よりも小さかった。これは、フェノールならびにテトラヒドロフランも水素結合を切断する能力があることと関係しているものと考えられる。

4.3.5 酸化炭の抽出に対する炭種の影響

MWを過酸化水素によって酸化すると、溶剤による抽出率が大きく増加することが分かった。他の石炭についても過酸化水素で60℃において2時間酸化し、溶剤抽出率に対する酸化の影響を検討した。Fig4.7は、各種石炭から調製した過酸化水素酸化炭のジメチルスルホキシド、メタノール/1-メチルナフタレン混合溶媒($f=0.56$)による抽出率の比較である。これまで述べたように、MWから調製したHPO60.2はジメチルスルホキシドおよびメタノール/1-メチルナフタレン混合溶媒によって80wt%以上抽出された。HVから調製したHPO60.2もジメチルスルホキシドによる抽出率は82wt%に達した。しかし、メタノール/1-メチルナフタレン混合溶媒による抽出率は48wt%にとどまった。また、亜瀝青炭であるTCから調製したHPO60.2はジメチルスルホキシドによる抽出率とメタノール/1-メチルナフタレン混合溶媒による抽出率はそれぞれ30wt%、37wt%であった。このように、TCから調製したHPO60.2の抽出率が低いのは、Table4.1に示したように固体収率が0.94と大きいこと、すなわち酸化の程度が低いことによるものと考えられた。そこで、酸化の程度を大きくするためTCを40℃で24時間処理した酸化炭(HPO40.24, 固体収率80wt%)をジメチルスルホキシドで抽出したところ、抽出率は55wt%にも達した。しかし、褐炭の抽出率ほどは大きくない。これらの結果は、過酸化水素による酸化処理は抽出率を増加させるのに有効であるが、その効果は炭種に大きく依存し、

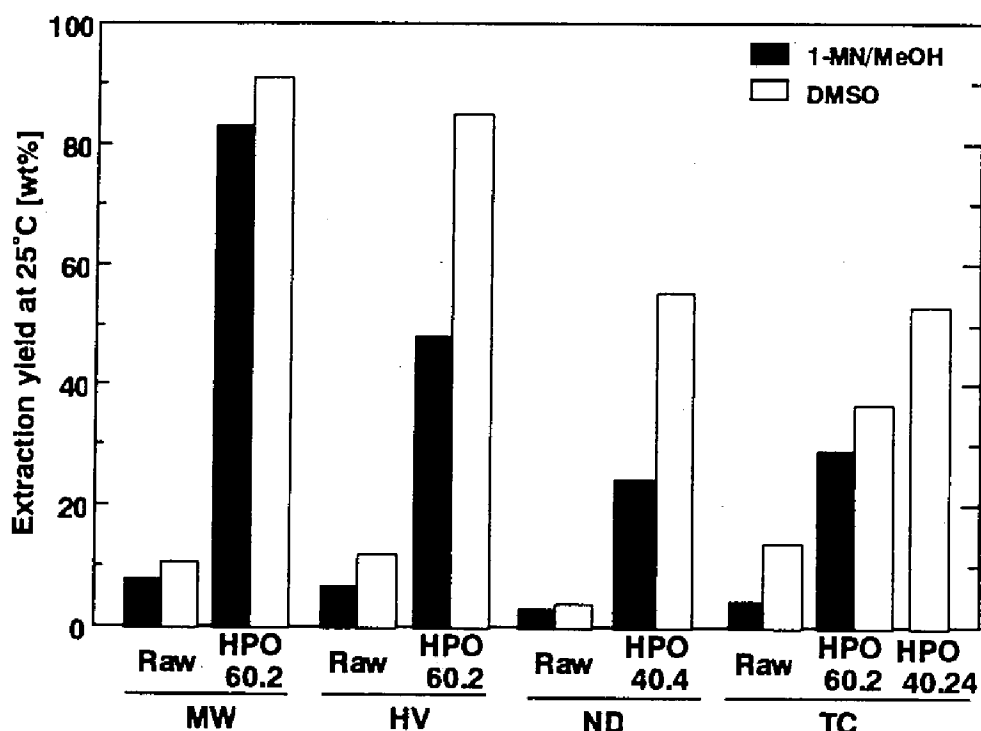


Fig.4.7 過酸化水素による酸化炭の抽出率に対する炭種の影響

低ランク炭ほど有効であることを示している。

4.3.6 酸化炭の溶媒抽出における混合溶剤の役割

Fig.4.3に示したように、MWから調製したHPO60.2の抽出率はメタノールや1-メチルナフタレンではせいぜい10wt%であるが、両溶媒を混合することによって、84wt%にも増加した。この抽出率の大幅な増加は、酸化処理による石炭の構造変化と、溶媒を混合することによる溶媒の特性の変化によってもたらされたものである。

この溶媒の混合の効果を検討するために、MWから調製したHPO60.2の抽出を数種の混合溶媒を用いて、より詳細に検討した。その結果をFig.4.8に示す。なお、混合溶媒の混合比は溶媒が相分離するのを防ぐため、ベースとなるメタノール、

テトラヒドロフランの重量分率を0.8に固定した。HPO60.2の抽出率は、メタノールベースの混合溶媒では無極性溶媒を添加することで大きく増加し、添加した無極性溶媒の溶解度パラメータが大きいほど抽出率は高かった。これに対して、テトラヒドロフランをベースとした混合溶媒でのHPO60.2の抽出率は無極性溶媒の添加によって逆に減少した。これらの結果は、HPO60.2の抽出におけるメタノールとテトラヒドロフランの役割が異なることを示している。

飯野¹²らは二硫化炭素とN-メチル-2-ピロリドンの混合溶媒によって数種類の亜歴青炭を最高で60wt%以上抽出できることを報告したが、それは二硫化炭素の石炭中の電荷移動型相互作用を解裂させる効果とN-メチル-2-ピロリドンの石炭分子を溶解する効果によるものであると説明している。西岡^{18,19}は、褐炭は主に水素結合やイオン結合によって凝集した構造をしている報告している。Green¹²らはN-N-ジメチルアニリンとメタノールの混合溶剤を用いると、メタノールが石炭の特定のサ

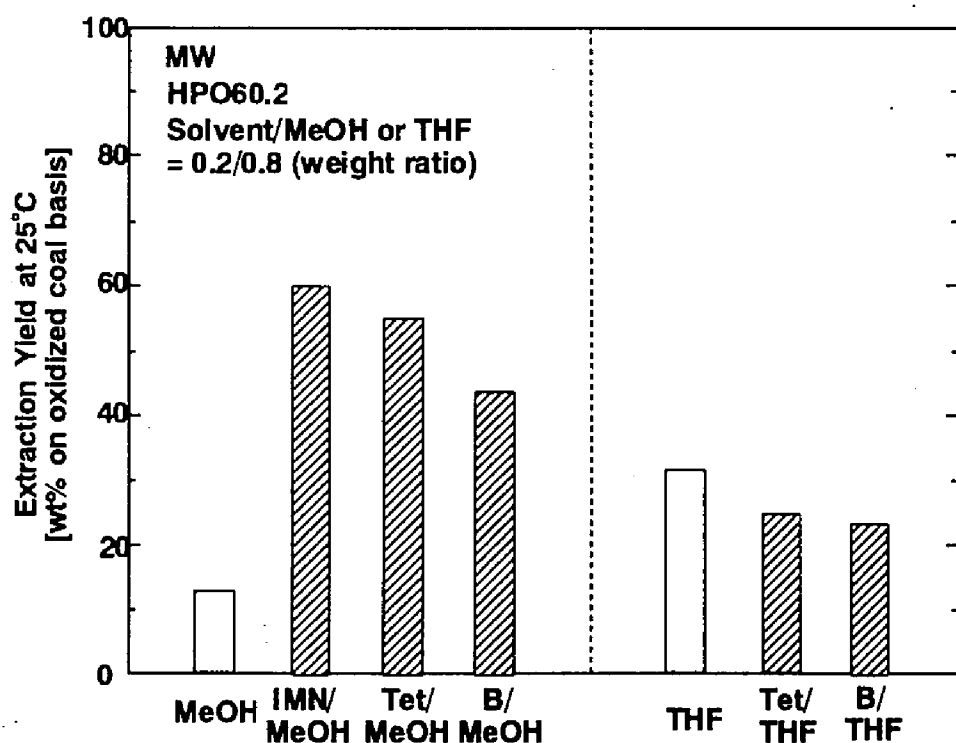


Fig.4.8 各種混合溶媒によるHPO60.2 (MW)の抽出率の比較

第4章 低温液相酸化した低品位炭の汎用溶剤による室温での抽出

イトと作用して水素結合を切断するため、石炭の膨潤率が増加することを報告している。Luchtら²⁰やSuubergら²¹もメタノールが容易に石炭に侵透し、特定のサイトに強く作用して石炭を大きく膨潤させると主張している。

Table4.3に、メタノール、エタノール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド及びピリジンの特性値を示す。メタノール、エタノールの比誘電率はジメチルホルムアミドやジメチルスルホキシドのそれと比べて大きい。また、メタノール、エタノールの水素結合指数²²やGuttmanの ΔH^{23} もジメチルホルムアミドのそれより大きい値である。それに加えて、メタノールは分子サイズが小さく、上述のように容易に石炭マトリクス内に侵透できると考えられる。これらはメタノールの水素結合を切断する力が非常に大きいことを示している。

これまでの実験結果と考察に基づいて、メタノール系混合溶媒によってMWから調製したHPO60.2が抽出される機構を推定した。メタノールはHPO60.2に侵透して水素結合を切断し、含酸素官能基と強く相互作用する。その結果、1-メチルナフタレン等の芳香族の石炭中への侵透が促進される。芳香族化合物はメタノールと相互作用している石炭マクロ分子を溶解する能力があるため、HPO60.2が多量に抽出される。いま、メタノールが酸化炭の官能基と結合していると考ええると、その抽出は瀝青炭の抽出のように取り扱うことができると考えられる。そうすると、HPO60.2のメタノール系混合溶媒による抽出に関しても正則溶液理論が適用できる。

Table4.3 アルコールと極性溶剤の特性

Solvent	Methanol	Ethanol	DMF	DMSO	Pyridine	1MN	Xy
Relative dielectric constant	32.6	24.3	36.7	46.7	12.3	-	-
Guttman $\Delta H (=DN \cdot AN/100)$	7.8	7.4	5.7	5.8	4.5	-	-
Hydrogen bond index	8.9	8.9	6.4	-	8.7	-	-
Solubility Parameter							
δ (cal/cm ³) ^{0.5}	14.6	13.0	12.2	13.1	10.7	10.4	8.4
δ_d (cal/cm ³) ^{0.5}	7.6	7.7	8.5	9.2	9.3	10.4	8.3
δ_h (cal/cm ³) ^{0.5}	10.9	9.6	5.5	5.0	2.9	0.0	0.5
δ_p (cal/cm ³) ^{0.5}	6.1	4.3	6.7	8.0	4.3	0.2	0.5

正則溶液理論によると、抽出率が最大となるのは石炭と溶媒の溶解度パラメータが等しいときである²⁴。石炭の溶解度パラメータは次式で計算できることが知られている²⁵。

$$\delta(\text{coal}) = \frac{7.0 + 63.5f_a + 63.5(H/C) + 106(O/C) + 51.8[(N+S)/C]}{-10.9 + 12f_a + 13.9(H/C) + 5.5(O/C) - 2.8[(N+S)/C]} \quad (4-1)$$

ここで、H/C、O/C、(N+S)/Cは石炭中の水素、酸素、及び窒素と硫黄の和の炭素に対する原子比である。溶液中では酸化炭内部の官能基にメタノールがアダクトすると考えているので、HPO60.2の溶解度パラメータをメタノールのアダクトを考慮した δ 、H/C、(N+S)/Cを用いて、式(4-1)により計算した。Fig.4.9に、メタノールのアダクトした量の増加に伴うHPO60.2の溶解度パラメータの変化を示す。メタノールのアダクトを考慮しないときのHPO60.2の溶解度パラメータは $13.1(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}$ であるが、アダクトするメタノールの量が増加するに伴って、減少していくことがわかる。しかし、HPO60.2にアダクトしているメタノールの量は不明である。そこで、

まずカルボキシル基にメタノールがアダクトすると仮定すると、カルボキシル基全てのにメタノールがアダクトしたときのHPO60.2の溶解度パラメータは $11.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}$ まで減少した。さらに、全てのフェノール性水酸基にもメタノールがアダクトすると、HPO60.2の溶解度パラメータは $10.8(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}$ にまで減少した。

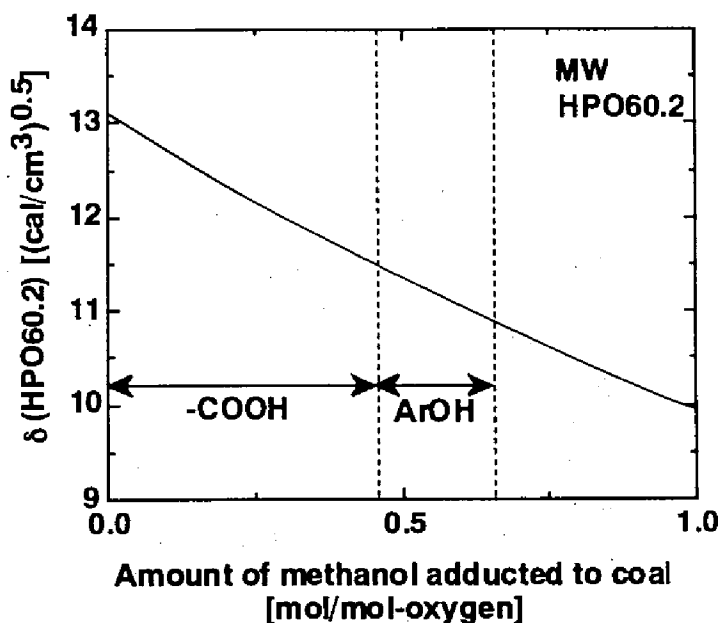


Fig.4.9 メタノールのアダクトによるHPO60.2(MW)の溶解度パラメータの変化

次に、混合溶媒の溶解度パラメータは次式で計算できる¹⁶。

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_h^2 + \delta_p^2 \quad (4-2)$$

ここで δ_d 、 δ_h 、 δ_p はそれぞれ分散、水素結合、極性に関連する溶解度パラメータを意味している。混合溶媒の δ_d 、 δ_h 、 δ_p の値は純溶媒の溶解度パラメータの値から次式によって計算できる。

$$\delta_i^2 = x_1 \cdot \delta_{i,1}^2 + (1-x_1) \cdot \delta_{i,2}^2 \quad (\delta_i: i=d, h, p) \quad (4-3)$$

ここで、 x_1 はアルコールのモル分率、 δ_{d1} 、 δ_{h1} はそれぞれアルコールと無極性溶媒の溶解度パラメータである。

式(4-2)、(4-3)から計算した混合溶媒の溶解度パラメータに対して、HPO60.2の抽出率をプロットした結果をFig.4.10に示す。図中で破線で示した範囲はアダクトするメタノール量の増加に伴って変化するHPO60.2の溶解度パラメータの範囲である。抽出率は溶媒の溶解度パラメータによって、精度よく相関することがわかる。また、HPO60.2の抽出率は溶解度パラメータが $11.5 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$ のときに最大となった。この値は、カルボキシル基全てにメタノールがアダクトしていると仮定して

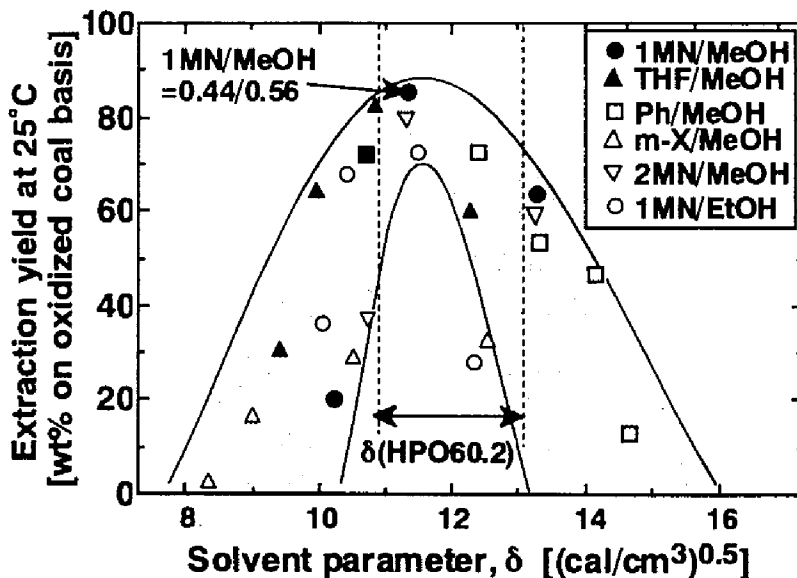


Fig.4.10 HPO60.2 (MW)の溶剤抽出率と溶解度パラメータの相関

計算したHPO60.2の溶解度パラメータの値に等しい。このように、メタノールベースの混合溶媒によるHPO60.2の抽出は、メタノールがカルボキシル基へアダクトすると考えるとほぼ正則溶液理論によって説明できるようである。

この結果は、上述の抽出機構を裏付けるものである。すなわち、メタノールは容易に石炭マトリクスに侵透して水素結合などの非共有結合を切断し、含酸素官能基と緊密に相互作用する。この結果、石炭中への無極性溶媒の侵透が促進される。アルコールに覆われた石炭分子は強い溶解力をもつ溶剤に容易に溶解し、抽出される。一般に石炭の抽出は石炭と溶媒、そして抽出物間の相平衡にも影響されると考えられるため、その抽出機構の解明にはさらに詳細な検討が必要であろう。しかしながら、アルコール系混合溶媒による酸化炭の抽出に対しても、正則溶液論が近似的に適用できるのは注目すべき結果である。

4.4.結論

過酸化水素水で褐炭を液相酸化することによって汎用溶剤で石炭を高い抽出率で室温抽出する新しい方法を提案した。その方法にしたがって、蒙州褐炭のMorwell炭を過酸化水素で60℃において2時間酸化処理した場合、石炭中の共有結合が一部切断され、多くのカルボキシル基やエーテルが形成された。その結果、

- ①この酸化炭を数種のアルコール系混合溶媒（メタノール/1-メチルナフタレン混合溶媒、エタノール/1-メチルナフタレン混合溶媒、メタノール/2-メチルナフタレン混合溶媒、メタノール/フェノール混合溶媒）によって抽出すると、アルコールの割合を調節することにより、抽出率を80wt%以上にも達することができた。
- ②この抽出率の増加は、酸化改質炭へのメタノールのアダクトを考慮することで正則溶液理論を用いて説明できた。

第4章 低温液相酸化した低品位炭の汎用溶剤による室温での抽出

このように褐炭の大部分を抽出できる新しい抽出法は、石炭の輸送やハンドリングを容易にするとともに、新しい石炭転換プロセスへ適用にも非常に有用であると考えられる。

【この章で用いた記号・略号】

MW	Morwell炭	TC	太平洋炭
HV	Highvale炭	ND	Beulah-Zap炭
AO	空気酸化炭	HPO	過酸化水素酸化炭
δ	溶解度パラメータ [(cal/cm ³) ^{0.6}]	x_1	アルコールのモル分率 [-]

参考文献

- 1) Iino, M.; Takanohashi, T.; Ohsuga, H.; Toda, K.; *Fuel*, **67**, 1639-1655 (1988).
- 2) Takanohashi, T.; Iino, M.; *Energy & Fuels*, **4**, 452-455 (1990).
- 3) Pugmire, R.J.; Solum, M. S.; Bai, S.; Fletcher, T. H.; Woods, S.; Grant, D. M.,
Prepr. ACS Fuel Div., vol 38, No.2, 647-645 (1993).
- 4) Marzec, A.; Juzwa, M.; Betej, K.; Subkowiak M.; *Fuel Process. Techn.*, **2**, 35-44
(1979).
- 5) Morgan, D. L.; *Prepr. ACS Fuel Div.*, vol 37, No.4, 1996-2001 (1993).
- 6) Nishioka, M.; *Fuel*, **70**, 1413-1419 (1991).
- 7) Winans, R. E.; McBeth, R. L.; Hunt, J. E.; *Prepr. ACS Fuel Div.*, vol 38, No.2,
561-564 (1993).
- 8) Ouchi, K.; Makabe, M.; *Nenryo Kyokai-shi*, **57**, 249-258 (1978).
- 9) Brooks, J. D.; Sternhell, S.; *Fuel*, **37**, 124-125 (1958).
- 10) Mtturo, M. G.; Liotta, R.; Reynolds, R. P.; *Energy & Fuels*, **4**, 346-351 (1990).
- 11) Hombach, H.-P., *Fuel*, **59**, 465-470 (1980).
- 12) Green, T. K.; Larsen J. W., *Fuel*, **63**, 1538-1543 (1984).
- 13) Amemiya, K.; Kodama, M.; Esumi, K.; Meguro, K.; Honda, H., *Fuel*, **3**, 55-59
(1989).
- 14) Miura, K.; Mae, K.; Okutsu, H.; Mizutani, N., *Energy & Fuel*, **10**, 1196-1201
(1996).
- 15) Landais, P.; Rochdi, A., *Fuel*, **72**, 1393-1401 (1993).
- 16) Calemme, V.; Iwanski, P.; Rausa, R.; Girardi, E., *Fuel*, **73**, 700-707 (1994).
- 17) Larsen, J.W.; Schawver, S., *Energy & Fuels*, **4**, 74-77 (1990).
- 18) Nishioka, M., *Fuel*, **72**, 1719-1724 (1993).
- 19) Nishioka, M., *Fuel*, **72**, 1724-1731 (1993).

第4章 低温液相酸化した低品位炭の汎用溶剤による室温での抽出

- 20) Lucht, L. M.; Peppas, N. A., *Erdol und Kohle erdgas*, **40**, 483-485 (1987).
- 21) Suubarg, E. M.; Otake, Y.; Lanngner, M. J.; Leung, K. T.; Milosavljevic, I.,
Energy & Fuels, **8**, 1247-1262 (1994).
- 22) Gordy, W.; Stanford, S. C., *J. Chem. Phys.*, **9**, 204-209 (1941).
- 23) Gutmann, V., *Electrochim. Acta*, **21**, 661-666 (1976).
- 24) Van Krevelen, D. W., "*Coal*" 2nd edn, Elsevier Scientific: New York (1981).
- 25) Painter, P. C.; Graf, J.; Coleman, M. M., *Energy & Fuels*, **4**, 379-384 (1990).

第5章 汎用溶剤で溶解した酸化改質炭の迅速熱分解

5.1 緒言

第3章では、これまでに提案された石炭の高効率熱分解法に対する知見¹⁴を総合して、酸化改質炭スラリーを迅速熱分解する方法を提案した。この方法は、褐炭を過酸化水素を用いて液相で酸化改質し、石炭の膨潤サイトを増加させた酸化炭とメタノール系の溶媒から調製したスラリーを迅速に熱分解するものである。酸化炭はメタノール系の溶媒によって大きく膨潤し、そのスラリーを熱分解することで転化率、タール、B T X収率を大幅に増加できることがわかった。たとえば、750℃で熱分解した場合には、チャー収率は21kg/100kg-coal、タール収率は24 kg/100kg-coal にまで達した。さらに、メタノール系混合溶媒で調製したスラリー中では、石炭は溶媒に多量に溶解していることが明らかになった。そして、このスラリーを抽出液と抽出残渣に分離し、それらの熱分解挙動を比較・検討すると、抽出液の転化率が試料基準で80%近くにも達した。

第4章では、褐炭を液相で酸化すると、石炭中の共有結合が一部切断され、多くのカルボキシル基やエーテルが生成することがわかった。その結果、酸化改質された石炭はジメチルホルムアミドやジメチルスルホキシドなどの溶解力の強い極性溶媒のみならず、メタノール/1-メチルナフタレンなどの分子量の小さいアルコールと石炭由来の溶媒との混合溶媒に80wt%以上も抽出されることが分かった。

第3、4章の知見を総合すると、まず酸化改質炭をメタノール系混合溶媒を用いてできるだけ大量に抽出し、得られた抽出液を熱分解することで、石炭の大部分を揮発性物質に転換できる可能性がある。

本章では、液相酸化した褐炭を、メタノール/1-メチルナフタレン混合溶媒で抽出して、その抽出液の熱分解挙動を詳細に検討した。次に、石炭抽出液中の抽出成分の濃度が熱分解挙動に及ぼす影響を検討するために、酸化炭と構造の似たフ

第5章 汎用溶剤で溶解した酸化改質炭の迅速熱分解

フェノール樹脂をメタノールに溶解させ、その溶解液を熱分解した。さらに、酸化の程度を変化させることで構造の異なる酸化炭を調製し、それを上記の混合溶媒で抽出・熱分解し、熱分解挙動に対する抽出物の構造の影響を検討した。

5.2. 実験

5.2.1 酸化改質炭の調製

4章に示した方法で、豪州褐炭のMorwell炭を過酸化水素で酸化して酸化改質炭を調製した。以後、各酸化改質炭を4章と同様の方法で略記して区別する。たとえば、HPO60.2は60℃で2時間酸化して調製した試料を表す。

5.2.2 酸化炭抽出液の調製

抽出用の溶媒としては、HPO60.2を最も大量に溶解できた、メタノール/1-メチルナフタレン混合溶媒（体積比56/44）を用いた。

抽出は以下のように行った。約1gの酸化炭に20mlの溶媒を加え超音波の照射下、25℃で4時間保持する。遠心分離によって抽出液を取り除く。残った残渣に再び6mlの溶媒を加えて超音波の照射下、25℃で3時間保持した後、再び遠心分離する。この操作を3回繰り返す。その後、過剰のメタノールを加えて、遠心分離する。この操作を4回繰り返して、抽出残渣に残留する溶媒を取り除く。そして、60℃で24時間真空乾燥した。抽出率は真空乾燥後の抽出残渣の重量を測定して計算によってもとめた。なお、抽出液も全て溶媒を取り除いた後に70℃で真空乾燥し、熱分解に供するときには、必要に応じて再び混合溶媒に溶解した。

5.2.3 酸化炭の特性評価

4章に示した機器分析法を用いて、酸化にともなう石炭の構造の変化を元素組成、含酸素官能基、炭素の帰属、および分子量から検討した。

5.2.4 抽出液、抽出残渣の熱分解

熱分解には、Fig.5.1に示す試料落下式の熱分解装置を用いた。試料（抽出液）をステンレス製の円筒型セル(内径5mm, 高さ41mm)に入れておく。反応器は外径3/4インチのステンレス製反応管で、反応セルはこの上部にとりつけたボールバルブで保持する。反応前はキャリアガスのヘリウム（流量; 200cc-STP/min）が反応

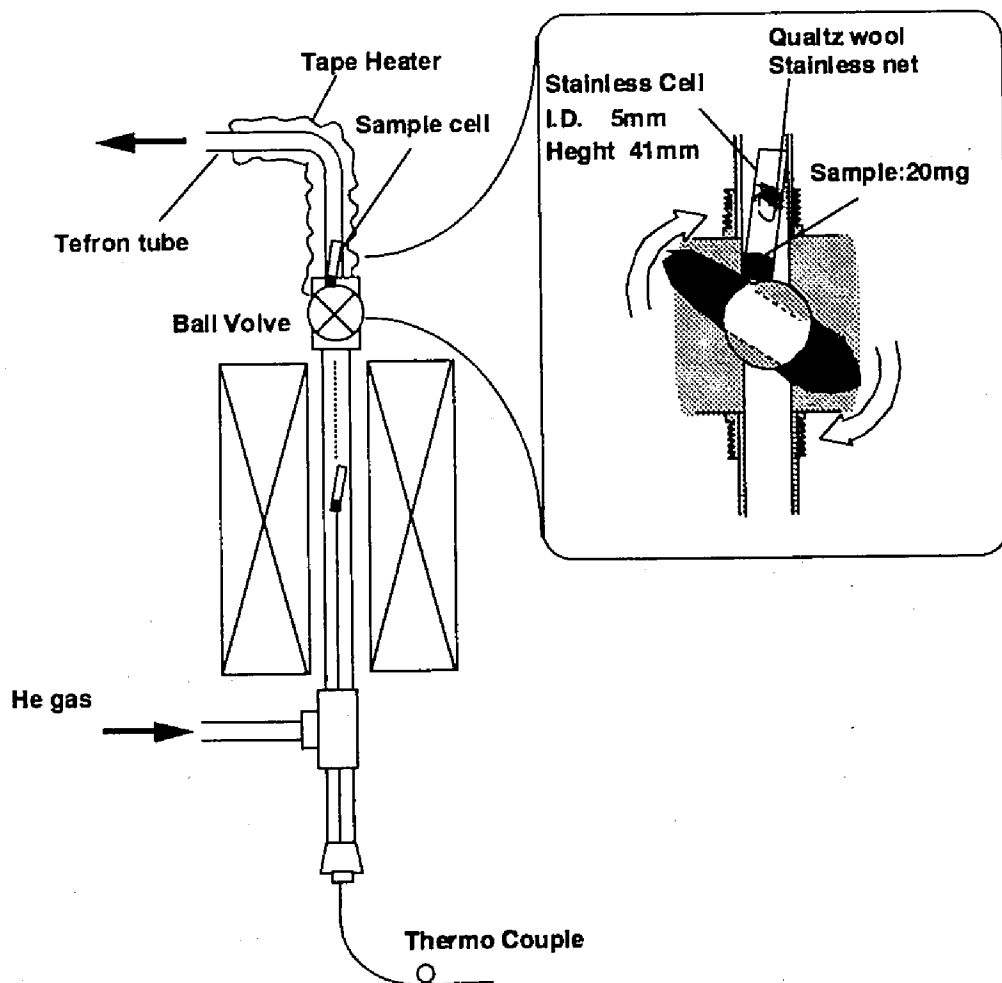


Fig.5.1 落下式熱分解装置図

第5章 汎用溶剤で溶解した酸化改質炭の迅速熱分解

器出口から流出できるようボールバルブを半開にしておく。電気炉で加熱して反応管内が所定の温度に達した後に、ボールバルブを全開にし、試料をセルとともに落下させて熱分解を開始する。このとき、溶媒の突沸による試料の飛散を防止するため、セル内の試料上部には石英綿を充填し、さらにステンレス網で固定した。反応前後におけるセルの重量変化を測定して、チャー収率を測定した。

また、この装置を用いて酸化炭、抽出残渣、溶媒を除去した抽出物の熱分解も実施した。さらに、溶媒単独あるいは混合溶媒のみの熱分解も実施した。

5.3 結果と考察

5.3.1 メタノール/1-メチルナフタレン混合溶媒による酸化改質炭の抽出

先に述べた酸化処理で調製したHPO60.2の固体収率は79%であった。この試料をメタノール/1-メチルナフタレン混合溶媒（体積比56/44）で抽出すると、その抽出率は84%であった。この抽出率と酸化収率とを考え併せると、石炭の66%が混合溶媒に溶解したといえる。

5.3.2 酸化炭抽出成分、抽出残渣の熱分解

3章では、HPO60.2をメタノール/テトラリン混合溶媒（質量比4/1）で抽出し、その抽出液を熱分解した結果、75%以上の収率で揮発性物質が生成することがわかった。しかし、メタノール/テトラリン混合溶媒による抽出率は38%であった。そこで、酸化改質炭を大量に抽出するメタノール/1-メチルナフタレン混合溶媒を用いて、調製した抽出液（Extract-solution）、抽出残渣（Residue）、抽出液乾燥物（Extract-dry）および抽出残渣のスラリー（Residue-slurry）を熱分解して、それぞれの熱分解挙動を検討した。Extract-solutionは抽出物を完全に溶解するため、抽出物に対して溶媒を質量比で30倍加えて調製した。また、抽出残渣のスラリーについては抽出残渣に対して3倍の溶媒を加えて調製した。Fig.5.2に、それらの試料を

650, 750, 850℃において熱分解した結果を示す。HPO60.2をそのまま熱分解した結果（白ぬきバー）と比較して、各試料とも転化率が向上したが、特に抽出液（Extract-solution）は全ての温度において大きくチャー収率が減少、すなわち転化率が向上した。それぞれの試料について検討すると、Fig.5.2(a)に示した抽出残渣

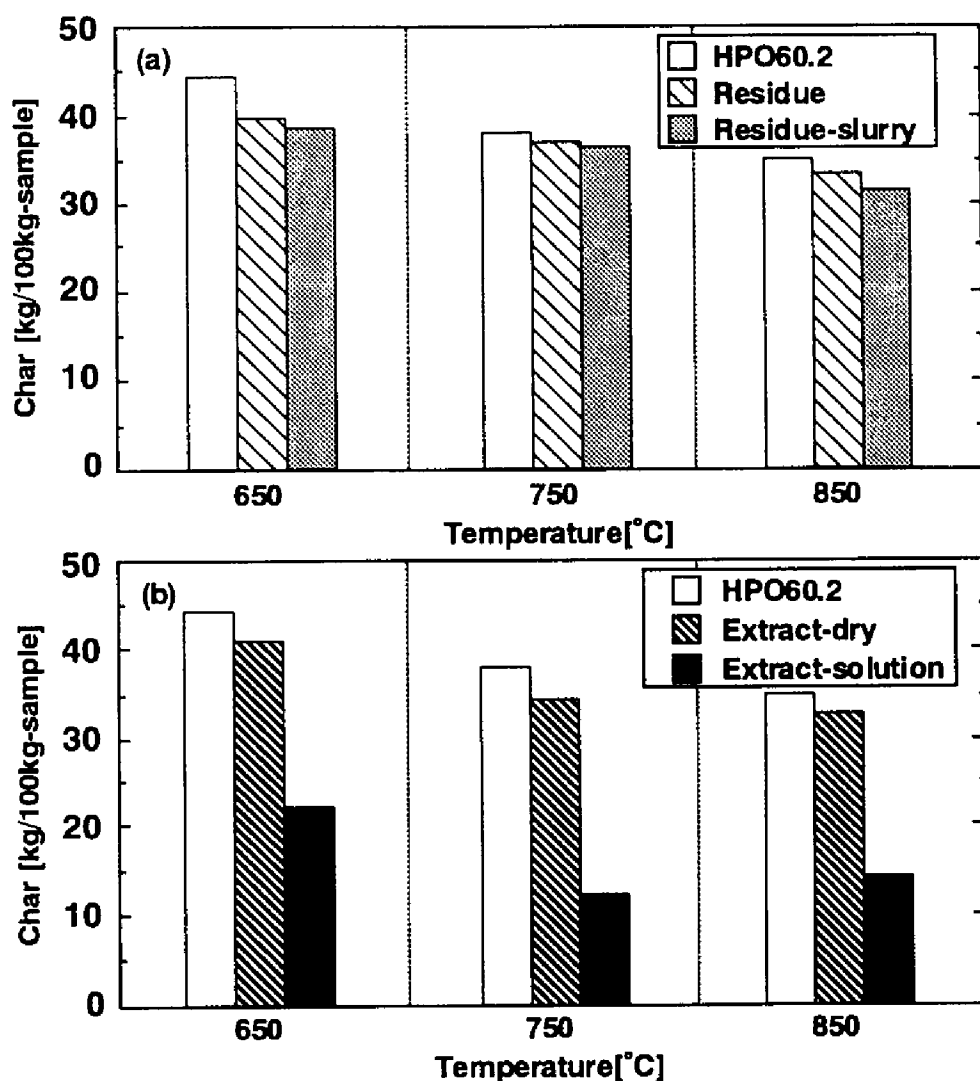


Fig.5.2 酸化炭のメタノール/1-メチルナフタレンによる抽出物・抽出残渣の熱分解結果

(Residue)の転化率は元の酸化炭の転化率に比べてわずかに増加した。また、そのスラリー (Residue-slurry) はResidueに比べてあまり転化率は向上していない。これは、溶剤抽出においては、低分子成分から抽出されるため、この抽出残渣は高分子なものになっている⁶ためと考えられる。また、抽出物に比べて含酸素官能基の量が少なく⁶、溶剤による膨潤効果も小さいため、スラリーを調製して熱分解することの有効性が低いと考えられる。しかし、この抽出残渣は酸化改質炭の高々16%であるため、この転化率は石炭の転換という意味においてあまり問題にならない。Fig.5.2(b)に、抽出液とその乾燥物 (Extract-dry) のチャー収率を示す。乾燥物は酸化炭を熱分解した結果とチャー収率に大差なかった。しかし、抽出液のチャー収率は850℃ではわずか15kg/100kgであり、抽出物の85%が揮発性成分に転化している。これらの転化率は試料基準で表したものである。Fig.5.3に、750℃における石炭基準の揮発性成分への転化率を酸化改質炭の収率、溶媒抽出率とともに示す。石炭基準での揮発性成分への転化率は56%である。しかし、酸化改質時に生成した水溶性有機酸 (17%) も加算すると、石炭の73%が揮発性成分に転化したことになる。さらに、抽出残渣の熱分解による揮発性成分収率も加算すると、実に石炭の80%以上が揮発性成分に転化している。したがって、提案した酸

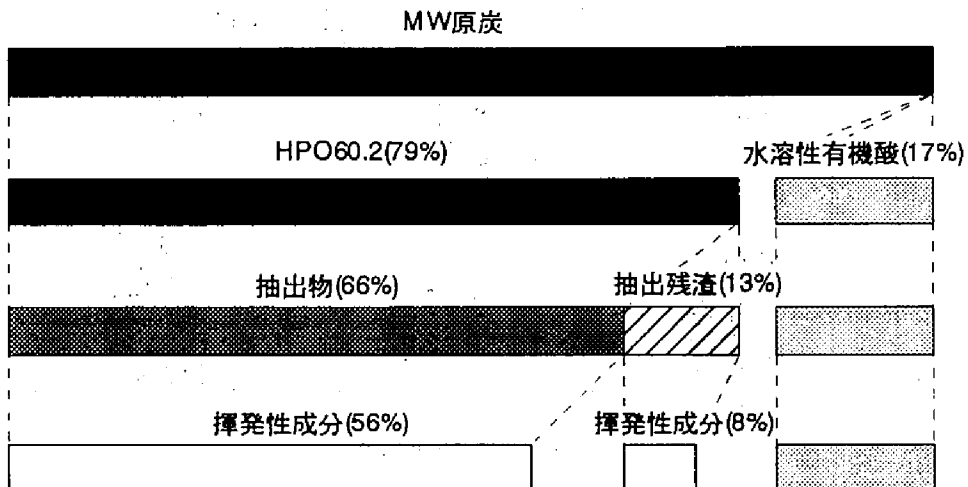


Fig.5.3 溶媒抽出・熱分解法の有用性

化改質炭の抽出・熱分解法は石炭の大部分を揮発性物質に転換できる非常に高効率な熱分解法であるといえる。

5.3.3 石炭抽出液の熱分解メカニズムの検討

これまでの検討から、酸化炭をメタノール系汎用溶媒に抽出して、熱分解すると転化率が大きく向上することが分かった。そこで、石炭抽出物の熱分解について、①抽出物濃度、②熱分解温度、③抽出物の構造の3つの観点からより詳細に検討し、抽出液の熱分解メカニズムを推定した。

①抽出物濃度の影響

酸化炭の抽出物は単一の成分ではない。また、抽出率によって抽出される成分も変化する。したがって、酸化炭の抽出物から異なる濃度の抽出液を調製しても、濃度の影響を正しく評価できるかは疑問である。また、実験的に大量の均質な抽出物を得るのは非常に困難である。そこで、分子量が石炭抽出物と同程度で、酸化炭と同様に含酸素官能基を多く含むフェノール樹脂（ノボラック型、分子量：172～2300 g/mol）をモデル物質として濃度の影響を検討した。ここで用いたフェノール樹脂は平均分子量約900 g/molで、メタノールとの比（質量比）が1:2以上で完全に溶解する。Fig 5.4に、フェノール樹脂のメタノール溶解物を650, 750, 850℃において熱分解した結果を示す。この図より、フェノール樹脂の濃度がある程度低くなると（重量比：フェノール樹脂/メタノール<1/3）、チャー収率が減少し始めた。この結果は、フェノール樹脂が溶液中にある程度分散できるようになると初めて転化率が向上することを示している。これは、フェノール樹脂の分子同士が離れて存在できるようになり、熱分解時に分子同士の架橋形成反応が起こりにくくなるためと考えられる。石炭抽出液の熱分解についても同様のことがいえると推測され、抽出物すなわち石炭分子が抽出液中において、ある程度離れて存在していることで、熱分解時に石炭分子同士の架橋形成反応によるチャー形成が抑制されるため、転化率が大きく向上したものと考えられる。

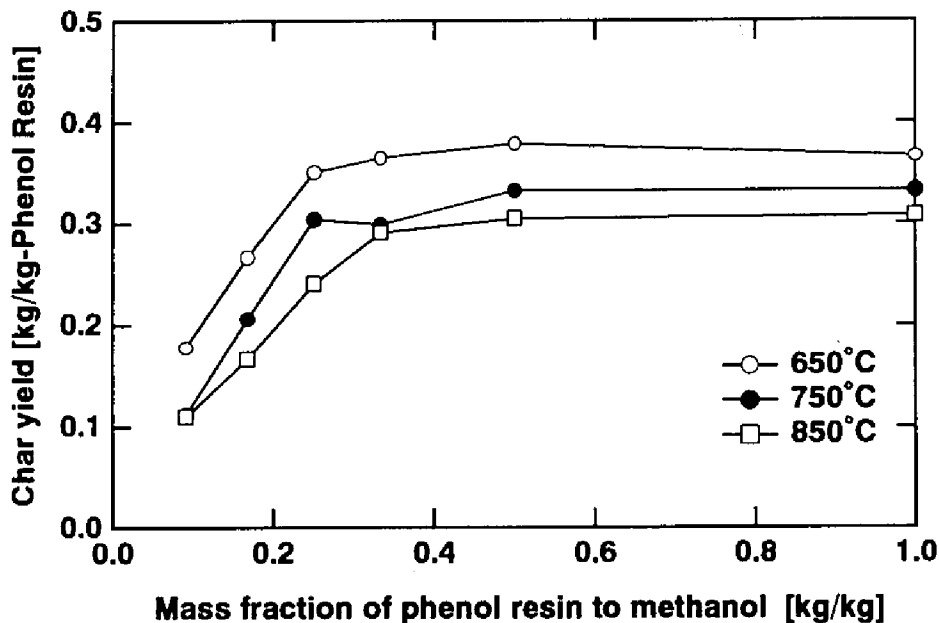


Fig.5.4 フェノール樹脂メタノール溶解物の熱分解に対するフェノール樹脂濃度の影響

②熱分解温度の影響

次に、酸化炭抽出液の熱分解挙動に対する熱分解温度の影響を検討した。Fig5.5(a)に、HPO60.2の抽出液およびその乾燥物を熱分解温度250～850℃において熱分解した結果を示す。Fig5.5(b)には、比較のためにフェノール樹脂のメタノール溶解物、ならびに固体フェノール樹脂の熱分解挙動に対する熱分解温度の影響を示す。ここで、HPO60.2の抽出物およびフェノール樹脂と溶媒の比はそれぞれ重量比で1:30、1:10とした。550℃以下の温度域では、溶媒の熱分解はほとんど起こらないので、この温度域ではメタノールおよび1-メチルナフタレンからのラジカル供与の影響は考えなくてよい。

350℃では、酸化炭、フェノール樹脂の溶解液のチャー収率は、それらを固体で熱分解したときチャー収率よりも明らかに小さい。しかし、450℃では固体とその溶解液のチャー収率は、ほぼ同じ値である。このような現象が生じるのは次のよ

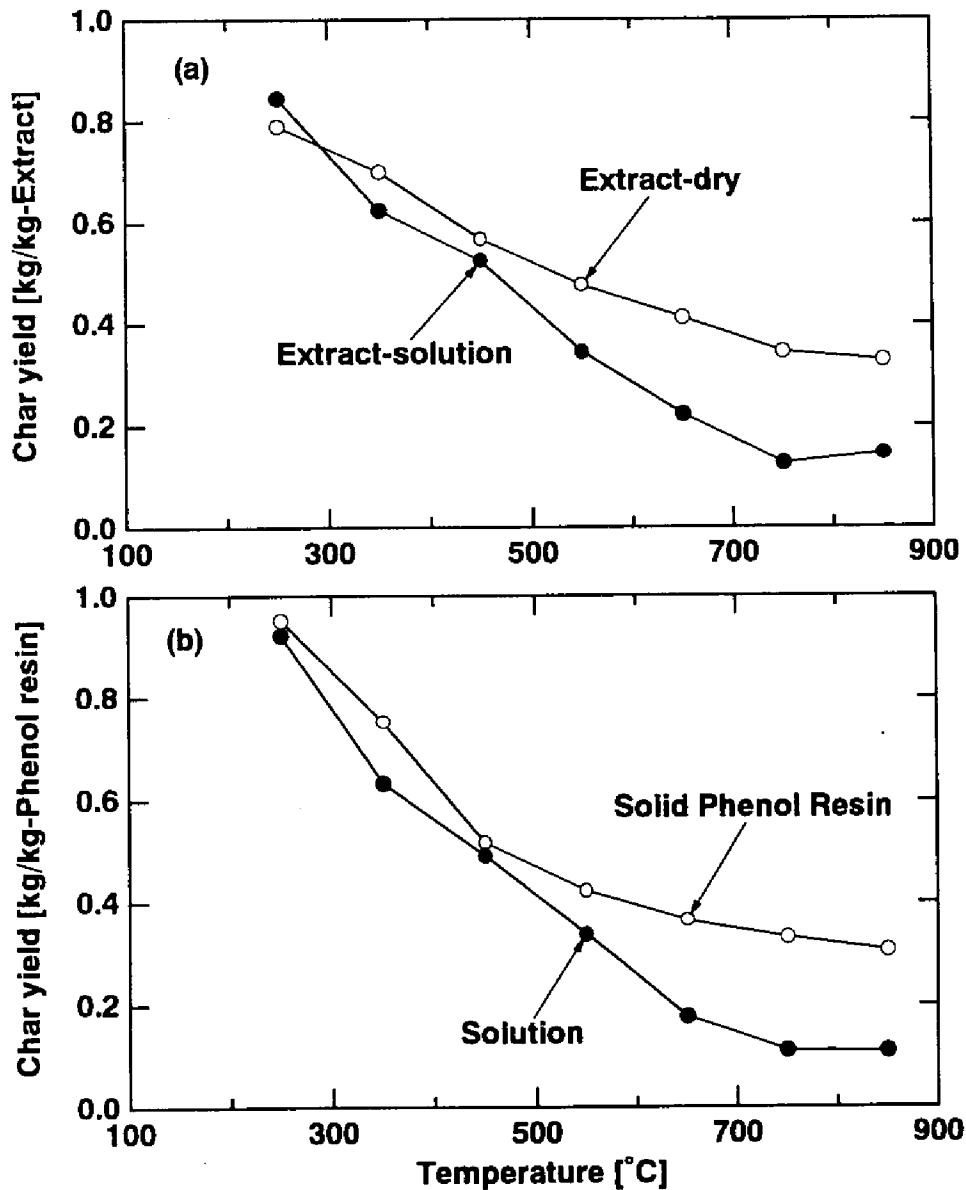


Fig.5.5 抽出物の熱分解に対する熱分解温度の影響

うな理由が考えられる。450℃までは主として、-OH、-COOH基が関与する架橋形成反応が起こる^{7,8}が、固体の状態では互いの分子の官能基の位置が近いため、抽

出液の熱分解よりも架橋生成反応が激しく起こる。そのため、架橋形成反応によって大量に生成する H_2O 、 CO_2 等のガスに由来する重量減少があり、溶解液の熱分解による架橋形成反応の抑制効果を相殺したと考えられる。

さらに高温では、抽出液を熱分解した場合には、固体の状態で熱分解した場合よりもチャー収率が大きく減少するのがわかる。溶解液の乾燥物や固体のフェノール樹脂の熱分解では、形成された架橋により熱分解反応が抑えられたのに対し、溶解液の熱分解では全ての温度において架橋形成反応が抑制され、チャー収率が大きく減少したものと考えられる。したがって、抽出液の熱分解による転化率の大幅な向上は溶媒からのラジカルの供与によるものだけではなく、分子同士が物理的に離れていることによる架橋形成反応の抑制効果によるものが大きいと考えられる。

③抽出物の構造の影響

次に、抽出液の熱分解に対する抽出物の構造の影響を検討する。過酸化水素で酸化する時間の異なる酸化改質炭を調製し、その酸化炭をメタノール/1-メチルナフタレン混合溶媒で抽出することで構造の異なる抽出液を得た。そして、これらの抽出液の熱分解挙動を検討した。

まず、酸化にともなう石炭の構造変化を検討するが、Table5.1に調製した酸化炭の元素分析値を示す。酸化時間の増加に伴って、HPO60.2では原炭に比べて炭素含有率が一旦減少するが、HPO60.6、HPO60.24は炭素含有率が増加し、原炭の値以上に達する。一方、酸素含有率は、HPO60.2、HPO60.6では増加しているが、

Table5.1 調製した酸化炭の元素分析値[wt%, d.a.f.]

	C	H	N	O(diff)	O/C	H/C
MW raw	64.0	4.7	0.7	30.6	0.36	0.88
HPO60.2	59.9	5.1	0.6	34.4	0.43	1.02
HPO60.6	63.0	5.2	0.5	31.3	0.37	0.99
HPO60.24	67.1	7.0	0.4	25.5	0.28	1.24

HPO60.24は原炭の値より5%も小さい。これに対し、水素含有率は酸化に伴って単調に増加している。F.T.-i.r.等によるこれまでの分析結果から、過酸化水素で酸化すると、まず石炭内に酸素と水素が-OHとして導入され、多くのカルボキシル基が生成し、その後カルボキシル基をもつ部位が分解して有機酸として水溶液中に溶解していくことが分かっている³。このため、酸素含有量と水素含有量はともに酸化の初期には増加する。酸化が進むにしたがって酸素含有率が減少するのは、有機酸の生成によるものである。HPO60.24で水素含有率が高いのは、脂肪族鎖の水素が分解しにくいことに見かけ上増加したものと考えられる。

これらの酸化炭は、ジメチルホルムアミドに90%以上溶解するので、GPC法により酸化炭そのものの分子量分布を測定することができる。Fig.5.6に、各酸化炭の分子量分布を示す。酸化時間の増加に伴い、分子量分布は低分子側にシフトし、

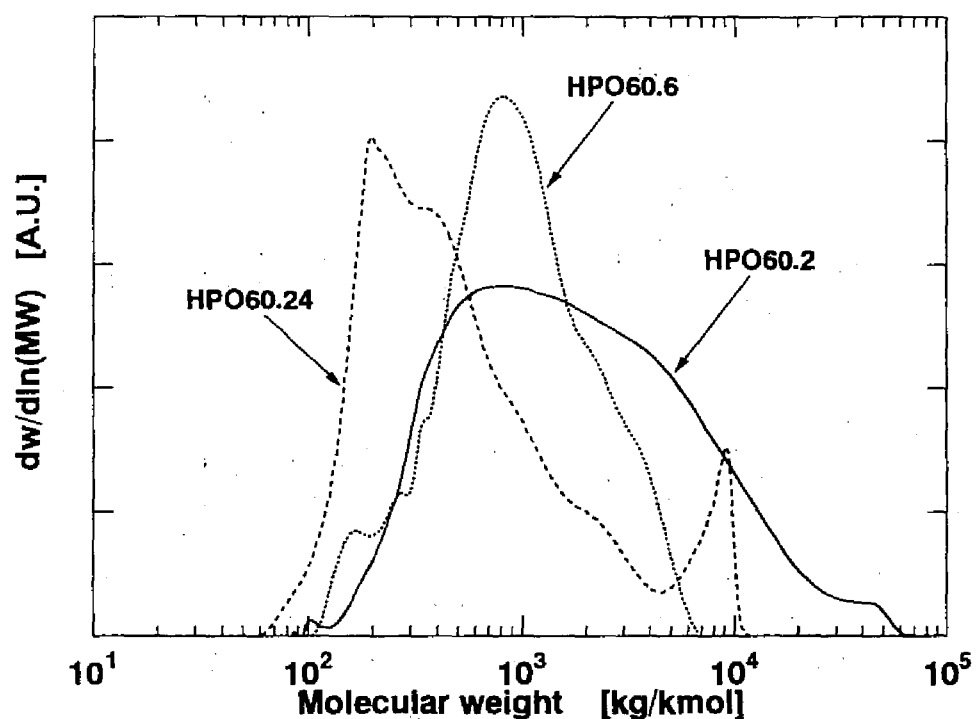


Fig.5.6 各種酸化炭の分子量分布

分布はシャープになっているのがわかる。

次に、これら各試料の ^{13}C -n.m.r. による分析結果をFig.5.7に示す。酸化の進行に伴い、脂肪族炭素の割合が高くなっており、HPO60.24では芳香族指数 f_a は0.3程度まで減少した。また、この図からもカルボキシル基などの含酸素官能基量は酸化の初期には一旦増加するが、さらに酸化が進行すると減少するのがわかる。Table5.2に、GPC法、 ^{13}C -n.m.r. による分析結果と元素分析値からSolumら⁹の方法によって決定した、各試料の平均構造パラメータをまとめた。ここで、 M_c はマクロ分子の平均分子量でGPC法により決定している。 M_0 は基本ユニットの平均分子量、 N はマクロ分子1分子あたりのユニット数 (M_c/M_0)、 n_m は単位ユニットあたり

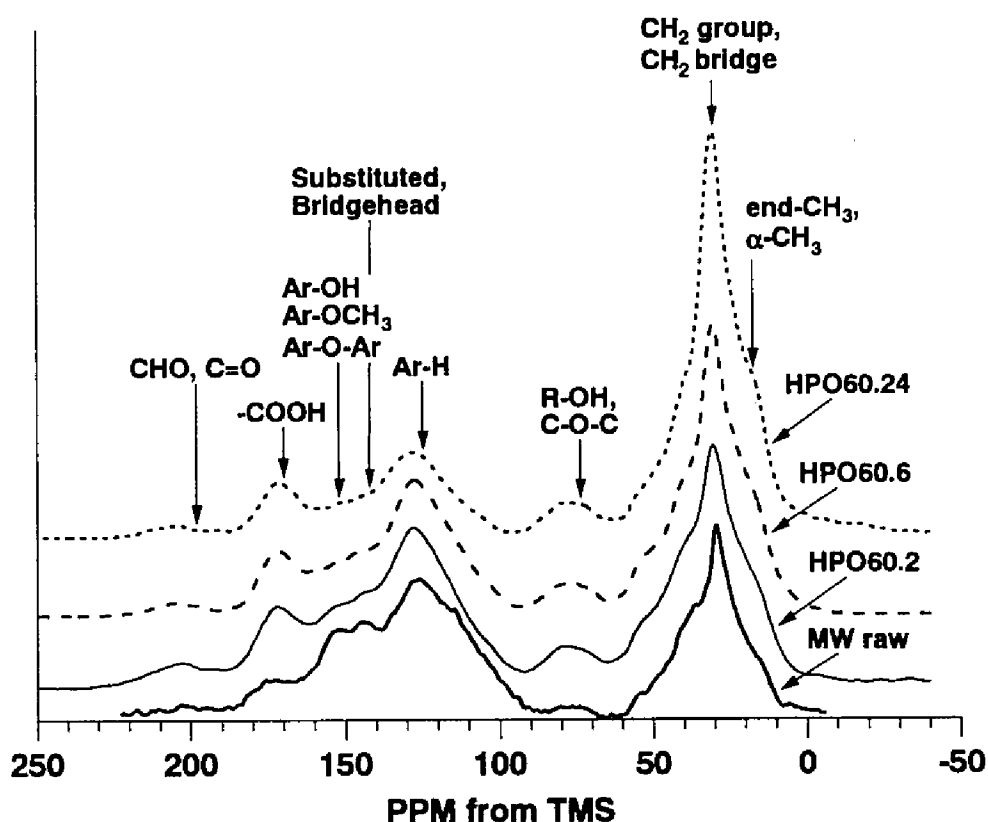


Fig.5.7 調製した酸化炭の ^{13}C -n.m.r.スペクトル

Table5.2 調製した酸化炭の平均構造評価

Sample	f_o	M_c [kg/kmol]	M_0 [kg/kmol]	N ($=M_c/M_0$)	n_{ox} [kmol/kmol-unit]
MW raw	0.63	-	156	-	2.68
HPO60.2	0.53	1879	197	9.5	3.13
HPO60.6	0.45	920	181	5.1	2.52
HPO60.24	0.31	546	189	2.9	2.02

の含酸素官能基中の酸素の数（-OHは1、-COOHは2とカウント）である。酸化炭の M_0 はいずれの試料でも180-200程度でほぼ同じ値であるが、 f_o の値及びNの値は大きく異なっている。これは、酸化改質によって平均基本ユニットの大きさはあまり変化していないが、ユニット内の芳香環が一部水素化されるとともにユニット間の架橋が切断されて、小さな分子へと変化していることを示唆している。

この構造解析をもとに推定した、各酸化炭の平均構造のイメージ図をFig.5.8に示す。図中、実線は脂肪族鎖で熱分解しやすいlinkage、二重線はエーテルなどの分解しにくいlinkage、破線は含酸素官能基を表す。含酸素官能基の一部はマクロ

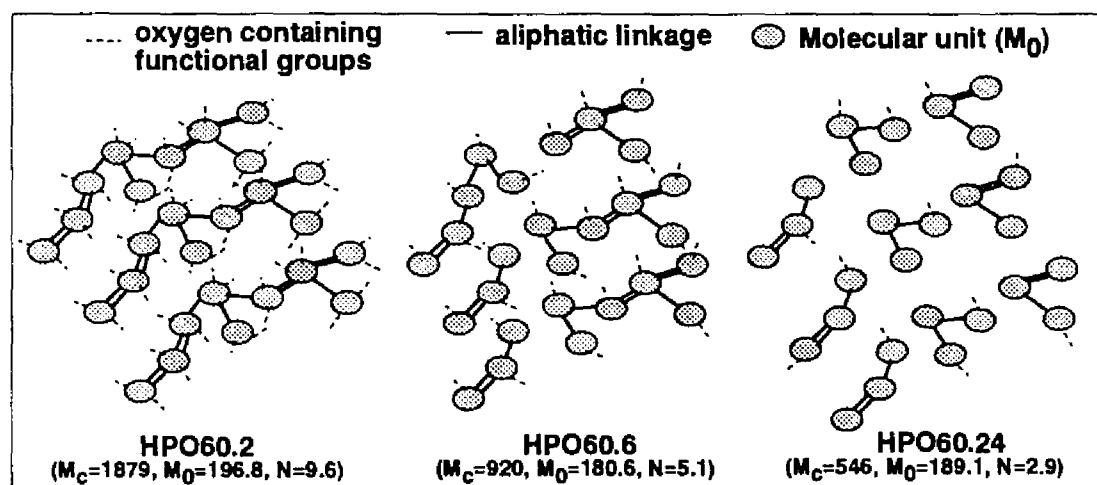


Fig.5.8 調製した酸化炭の構造モデル

分子間の水素結合のサイトとなる。酸化の程度が小さい褐炭では、全結合鎖の中で分解しにくい結合鎖が半分程度を占めている。さらに、マクロ分子当たり15個程度の含酸素官能基があるためマクロ分子間の水素結合の割合が大きいと考えられる。酸化が進むに伴い、マクロ分子の大きさ (M_n) が小さくなると同時に熱分解されやすい結合鎖も増える。また、含酸素官能基量も減少して、マクロ分子間の水素結合の程度は減少するものと推測される。そして、24時間酸化したものは、マクロ分子は単位ユニットが3個程度つながった大きさで、含酸素官能基はマクロ分子あたり2個しかなく、結合鎖は熱分解されやすい脂肪族鎖になっている。このように、酸化改質によって、構造が大きく異なる酸化炭を調製できた。

以上のように調製した構造既知の酸化炭をメタノール/1-メチルナフタレン混合溶媒（体積比56/44）で抽出した。Table5.3に、各酸化炭のメタノール/1-メチルナフタレン混合溶媒による抽出率を示す。いずれの酸化炭も50%以上抽出された。しかし、酸化の進行度が大きく分子量が小さい酸化炭ほど抽出率は減少している。これは、抽出に用いた混合溶媒はHPO60.2の抽出には最適なものであるが、他の試料に対しては最適ではないためと考えられる。第4章で述べたように、HPO60.6、HPO60.24はHPO60.2の溶解度パラメータと同じ溶解度パラメータをもつ溶媒で抽出することによって、より高い抽出率が期待できると考えられる。

ここでは、全ての酸化炭を同じ混合比のメタノール/1-メチルナフタレン混合溶媒（体積比56/44）で抽出し、その抽出液を熱分解した。Fig5.9に、酸化炭抽出物の熱分解結果を示す。各酸化炭とも抽出した液（Extract-solution）を熱分解することによってチャー収率が大きく減少している。特に、HPO60.24の抽出液を熱分解するとチャー収率はわずか7kg/100kgであった。これは、HPO60.24の93%が揮発

Table5.3 各種酸化改質炭のメタノール/1-メチルナフタレン混合溶媒による抽出率

	HPO60.2	HPO60.6	HPO60.24
Extract Yield[kg/100kg]	83	63	50

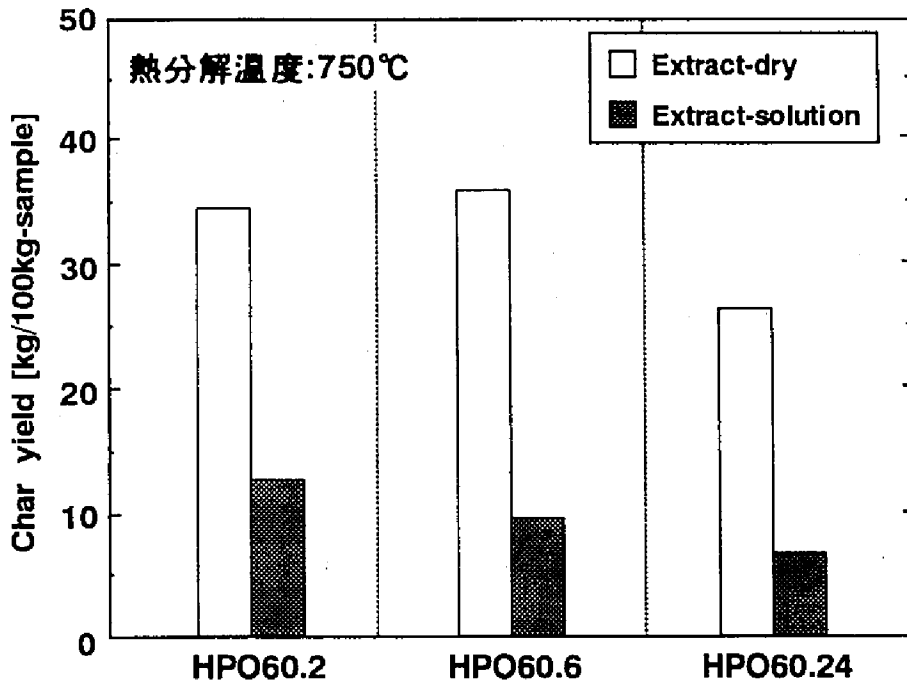


Fig.5.9 各種酸化炭のメタノール/1-メチルナフタレン混合溶媒抽出液の熱分解結果

分に転換したことを示しており、まさに驚くべき値である。酸化炭の構造が熱分解結果に対する影響を検討すると、抽出物の乾燥物の熱分解ではHPO60.6のチャー収率はHPO60.2のチャー収率よりも大きく、HPO60.24のチャー収率はHPO60.2のそれより少し小さいだけである。これは、固体の状態では分子量の大きさよりも、マクロな構造、すなわち高分子凝集体としての構造が熱分解挙動を支配していることを示している。これに対して、抽出液の熱分解ではいずれもExtract-dryよりもチャー収率が大きく減少するとともに、酸化の程度が大きいほど、すなわち分子量及び芳香族性が小さくなるほど、チャー収率は減少した。これらの結果は、抽出液の熱分解では石炭の高分子凝集体としての構造ではなく、分子レベルの構造が熱分解結果に大きく反映されることを示している。

④抽出液の熱分解メカニズム

以上の検討から、抽出液が熱分解する様子をFig.5.10に示すようにイメージした。抽出液中では、石炭抽出物は分子レベルで分散して存在している。したがって、固体を熱分解する際には架橋形成のサイトとなる非共有結合は切断されている。このため、分子同士の架橋形成が大きく抑制される。この状態で熱分解すると、一部は分子同士が凝集、あるいは高分子の溶解物がコーキングしてチャーになるが、ほとんどの抽出物は単独で分解し、タールと炭化水素ガス及び無機ガスに転換される。また、抽出物がほとんど単独で分解するため、抽出物そのものの構造、すなわち分子の構造が熱分解挙動に大きく影響する。つまり、それぞれの分子が揮発しやすいか、あるいは熱分解されやすい結合を多く含んでいるかが、転化率を支配すると考えられる。また、高温においては溶媒からのラジカルの供与もあり、石炭分子が分解して生成したラジカルが比較的低分子として安定し、転化率がさらに向上したものと考えられる。

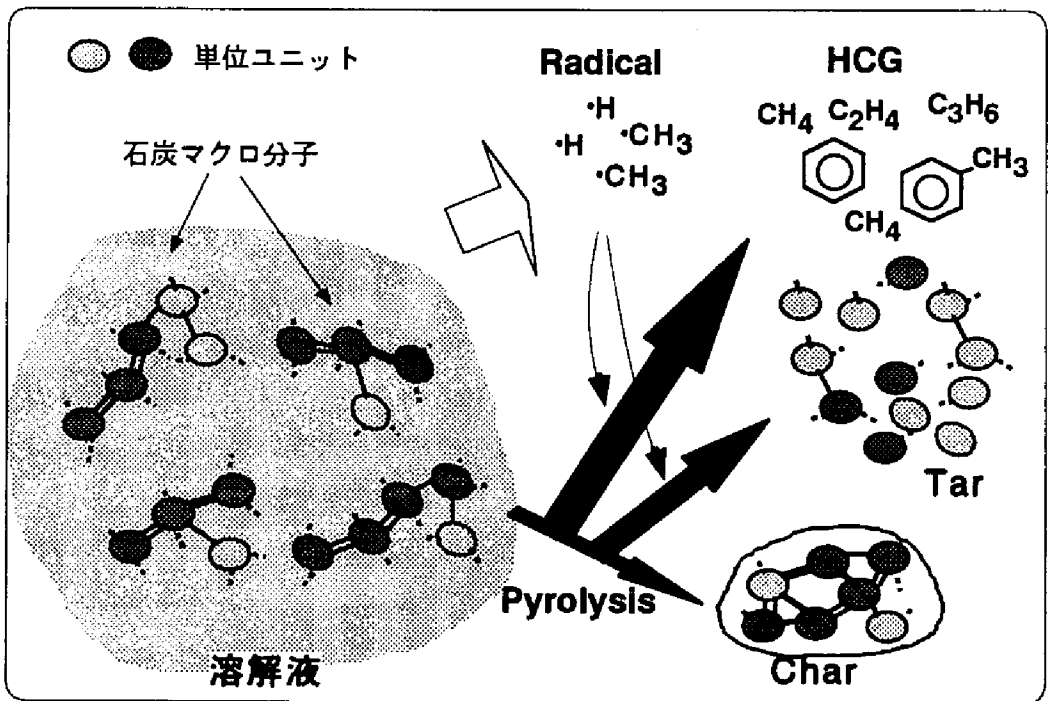


Fig.5.10 石炭抽出液の熱分解イメージ

5.4 結論

過酸化水素により液相低温酸化した褐炭をメタノール/1-メチルナフタレン混合溶媒で抽出して、その抽出液を熱分解する新しい熱分解法を提案した。その結果、

- ①まず、酸化炭は混合溶媒で80%以上抽出できた。その抽出液を熱分解すると転化率は85%以上にも達した。これより、提案した熱分解法は褐炭の大部分を揮発分に転換できる優れた方法であることが示された。
- ②抽出液の熱分解には、溶解物の濃度が大きく影響し、溶解物の濃度が低いほど転化率が向上することがわかった。これは、溶解物濃度が低くなるにしたがって、石炭が分子レベルで分散して存在できるようになり、分子同士の架橋形成反応が抑制されるためと考えられた。
- ③抽出液の熱分解では、抽出物はほとんど単独で分解するため、分子レベルの構造が熱分解結果に大きく影響を与えることが明らかになった。

【この章で用いた記号・略号】

Extract-solution	抽出液	Extract-dry	抽出液乾燥物
Residue	抽出残渣	Residue-slurry	抽出残渣スラリー
HPO	過酸化水素酸化炭		

f. 芳香族指数 [-]

M_c 石炭マクロ分子の平均分子量[kg/kmol]

M₀ 石炭単位ユニットの平均分子量[kg/kmol]

n_{ox} 単位ユニット当たりの含酸素官能基数 (=水素結合サイト数) [mol/mol]

N マクロ分子1個当たりのユニット数 [-]

参考文献

- 1) K. Miura, K. Mae, T. Yoshimura, K. Masuda and K. Hashimoto, *Energy & Fuels*, **5**, 803 (1991).
- 2) K. Miura, K. Mae, A. Murata, A. Sato, K. Sakurada and K. Hashimoto, *ibid*, **6**, 179 (1992).
- 3) 三浦, 前, 脇保, 橋本, 化学工学論文集, **20**, 926 (1994).
- 4) 三浦, 前, 井上, 橋本, 化学工学論文集, **20**, 918 (1994).
- 5) K. Miura, K. Mae, T. Maki and J. Araki, *Chemistry Letters*, 909 (1995).
- 6) Solomon, P. R.; Serio, M. A.; Deshpande, G. V., Kroo, E., *Energy & Fuels*, **4**, 42-54 (1990).
- 7) Suuberg, E. M.; Lee, D.; Larsen, J. W., *Fuel*, **64**, 1668-1671 (1985).
- 8) Suuberg, E. M.; Unger, P. E.; Larsen, J. W., *Energy & Fuels*, **1**, 305-308 (1987).
- 9) M. R. Solum, R. J. Pugmire and D. M. Grant, *Energy & Fuels*, **3**, 187-193 (1989).

第Ⅲ編

オリマルジョンの 有効利用法開発に関する研究

第6章 オリノコタールならびにオリマルジョンの熱分解・ガス化に関する研究

6.1 緒言

南米ベネズエラ国オリノコ河流域に位置するオリノコベルトと称される堆積盆地には、オリノコタールと呼ばれる超重質油が大量に埋蔵されている。可採埋蔵量は2670億バーレルにも達し、中東原油の可採埋蔵量の8割にも相当するといわれている。ベネズエラ石油公社は、この膨大なタール資源の有効利用を目指して開発を進めている一方、日本を含む消費国は、エネルギー資源の多様化の観点から発電用燃料としての利用に着目してきた。しかし、オリノコタールが常温では固体であるために輸送やハンドリングが容易でないことが、大規模な開発の障害となってきた。ところが、1980年代の中頃に、オリノコタールに水(27～31重量%)と少量の界面活性剤を混合してエマルジョン化する技術が完成され、大量に利用できる可能性が開かれた。このエマルジョンは“オリマルジョン”と呼ばれているが、常温で粘度が900cp以下であるために重油並の取り扱いが可能である¹。わが国では、電力業界を中心に実証試験が実施され、ハンドリング性、燃焼性については重油並の取り扱いが可能であることが確認されている^{2,3}。また、一部ではすでに実用化されつつある。しかし、オリノコタールの熱分解・ガス化、燃焼などに関する基礎的研究の結果はあまり報告されておらず、わずかにHikitaらがオリノコタールを500～1000℃、水素圧30気圧の条件下において水素化熱分解し、熱分解温度900℃においては64%の収率でメタンが生成すると報告している程度である⁴。

本研究では、オリマルジョンを有用化学物質源ならびにガス化の原料として用いる可能性の検討を目的に、熱分解の基礎的特性に対する温度・圧力の影響をキューリーポイントパイロライザーを用いて検討した。次に、連続型気流層反応器を用いてオリマルジョンの迅速熱分解を行い、生成物分布に及ぼす温度、二次的気相反応の影響を検討した。さらに、熱分解で生成したコークのガス化速度を測定し、石炭チャーのそれと比較検討した。

6.2 実験

6.2.1 オリノコタール、オリマルジョンの性状

試料にはオリマルジョン（OMと略記する）と、それを110℃で1週間乾燥して水を蒸発させたものを用いた。後者は、オリノコタールを入手できなかったため、その代用として用いたもので、以後これを便宜上オリノコタール（OT）と呼ぶ。Table6.1に、オリノコタールの元素分析値、Table6.2に、オリノコタールとオリマルジョンの性状を示す^{2,3}。オリマルジョンには水分が約30%含まれている。オリマルジョンの粘度は常温で900cpで重油並の値である。また、CWMの粘度（500～1000cp）とも同程度の値である。さらに、重油に比べてオリノコタールは窒素含有量が多く、バナジウムなどの重金属を多く含んでいる。硫黄含有量は、中国、東南アジア系の重油よりは多いが、中東系重油とは同程度である。オリマルジョンの灰分がオリノコタールに比べてわずかに大きいのは、オリマルジョンの製造

Table6.1 オリノコタールの元素分析値

Ultimate analysis [wt%, dry ash free basis]				
C	H	N	S	O(diff.)
83.7	10.4	0.9	4.0	1.0

工程でMg系の添加剤が加えられている¹ためと考えられる。

Table6.3に、オリノコータルについて、GPC法により決定した平均分子量と¹H-NMRにより測定した構造パラメータを示す。なお、このGPCの校正曲線はポリスチレンを用いて作製した。これらの値をBrown-Ladner法を用いて解析すると、オリノコータルは1～2環の芳香環に平均鎖長7程度の炭素側鎖が付いた構造であると推

Table6.2 オリノコータル、オリマルジョンの性状

	Orinoco tar	Orimulsion
Specific gravity [API]	7.5~9.5	<10
Water content [wt%]	<1.0	29±1
Volume averaged particle diameter [mm]	-	≤30
Viscosity [cp]	100000~800000 (20°C)	≤900 (30°C)
Fluidization point [°C]	≥21	≥2
Ash content [wt%]	0.10~0.13	≤0.2
Metal contents[ppm]	V	400~500
	Ni	80~110
	Fe	10~15
	Na	40~70

Table 6.3 オリノコタールの構造パラメータ

Averaged molecular weight \overline{M}_w (number basis)	Hydrogen distribution				$f_a^a)$	$H_{ar}/C_a^b)$	$\sigma^c)$
	H_b	H_a	H_β	H_γ			
680	0.065	0.118	0.452	0.365	0.302	0.902	0.505

a) Aromaticity index.

b) The ratio of non-bridgeheaded aromatic carbons to all aromatic carbons.

c) The ratio of substituted aromatic carbons to non-bridgeheaded aromatic carbons.

定される。

6.2.2 熱分解実験

①熱分解に伴う重量変化

熱天秤（島津 TGA-50）により、オリノコータル20～30mgを不活性ガス（He）中、昇温速度2、5、10K/minで1200℃まで加熱し、熱重量変化曲線を測定した。

② オリノコータルの迅速熱分解

常温で固体であるオリノコータルの熱分解には2台のキューリーポイントパイロライザー（日本分析工業JHP-2S）を用いた。一方は常圧用であり、もう一方は高圧（～50atm）に耐えられるようになっている。実験方法は以下のとおりである。

約2mgのオリノコータルを強磁性体のホイルに包み、石英製の反応管（内径4mm）にセットする。これを高周波誘導によって所定温度（764～1040℃）まで3000K/sの速度で迅速に加熱する。この方法ではホイルと試料のみが加熱されるので、揮発性の生成物は高流量で流れている常温のヘリウムで迅速に冷却される。すなわち、本装置では二次的気相反応の寄与が極力抑制された状態で熱分解が進行するため、もっぱらオリノコータルの初期熱分解反応を検討することができる。生成したタールはホイルのすぐ下に充填した石英製のウールで完全に捕集される。また、生成したコーク及びタールの収率はホイル及び石英反応管の重量変化から算出した。ここでは、ホイル中に残留した固体生成物をコークと呼ぶ。なお、同一の実験を3回実施し、再現性を確認した。

(a) 常圧型のC P P（日本分析工業J H P - 2 S型）

内径4mmの石英製の反応管にパイロフォイルに包んだ試料をセットし、常圧のヘリウム気流中（流量50cc/min）で764、920、1040に10秒間保持して迅速熱分解した。生成ガス（常温で気体成分）のすべてを直接ガスクロマトグラフ（充填剤

: Porapak Q) に導入し、無機ガス(H_2 , CO , CO_2 , H_2O)、炭化水素ガス(CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 , C_4H_8 , C_4H_{10} , C_6 化合物, C_8 化合物)、さらに一部タール(ベンゼン, トルエン, キシレン(o-, m-, p-体混合物))の定量を行った。

(b)高圧型のC P P

日本分析工業JHP-3S型を改造したもので、SUS304製の耐圧容器の中に石英製の反応管(外径12mm、内径6mm)を設置し、反応管と耐圧容器に同一のラインを分岐してガスを供給した。これによって反応管と耐圧容器内を同圧力に保ち、高圧まで安全に実験できるように工夫した。実験方法は常圧の場合と同様であるが、生成ガスはいったんガスホルダーに捕集した後、一部をガスクロマトグラフに導入・分析した。熱分解温度は1040℃で圧力5、10、20atmのヘリウム雰囲気下で10秒間保持して熱分解した。

③オリマルジヨンの連続熱分解

オリマルジヨンの連続熱分解にはFig.6.1に示す気流層反応器に類似の装置を用いた。実験の詳細は以下の通りである。オリマルジオンを反応器上部に取り付けたポリプロピレン樹脂製の注射筒型マイクロフィーダーから、約12g/hの流量で滴下して反応器に供給する。このとき反応器上部から窒素ガスも250~1000CC/minの流量で供給した。反応管は石英ガラス製で、外径0.030m、長さ0.8mのものと、外径0.020m、長さ0.8mのものの二種類を用いた。これらを、500~900℃の温度域では透明電気炉(サーモ理工製GFC-6050)を、1000~1200℃では赤外線イメージ炉(ULVAC製HL216P)を用いて加熱した。透明電気炉を用いると炉内部を直接観察できるので、熱分解反応に伴うコークの生成挙動を目視できる。さらに、反応管内面に生成するコークを採取するために、反応管中に内管として長さ0.07mの石英ガラス製の円筒を6個挿入した。その最上部の円筒には石英綿を充填し、オリマルジヨンの液滴が未反応のまま反応器外に流出するのを防いだ。すな

第6章 オリノコタールならびにオリマルジョンの熱分解・ガス化に関する研究

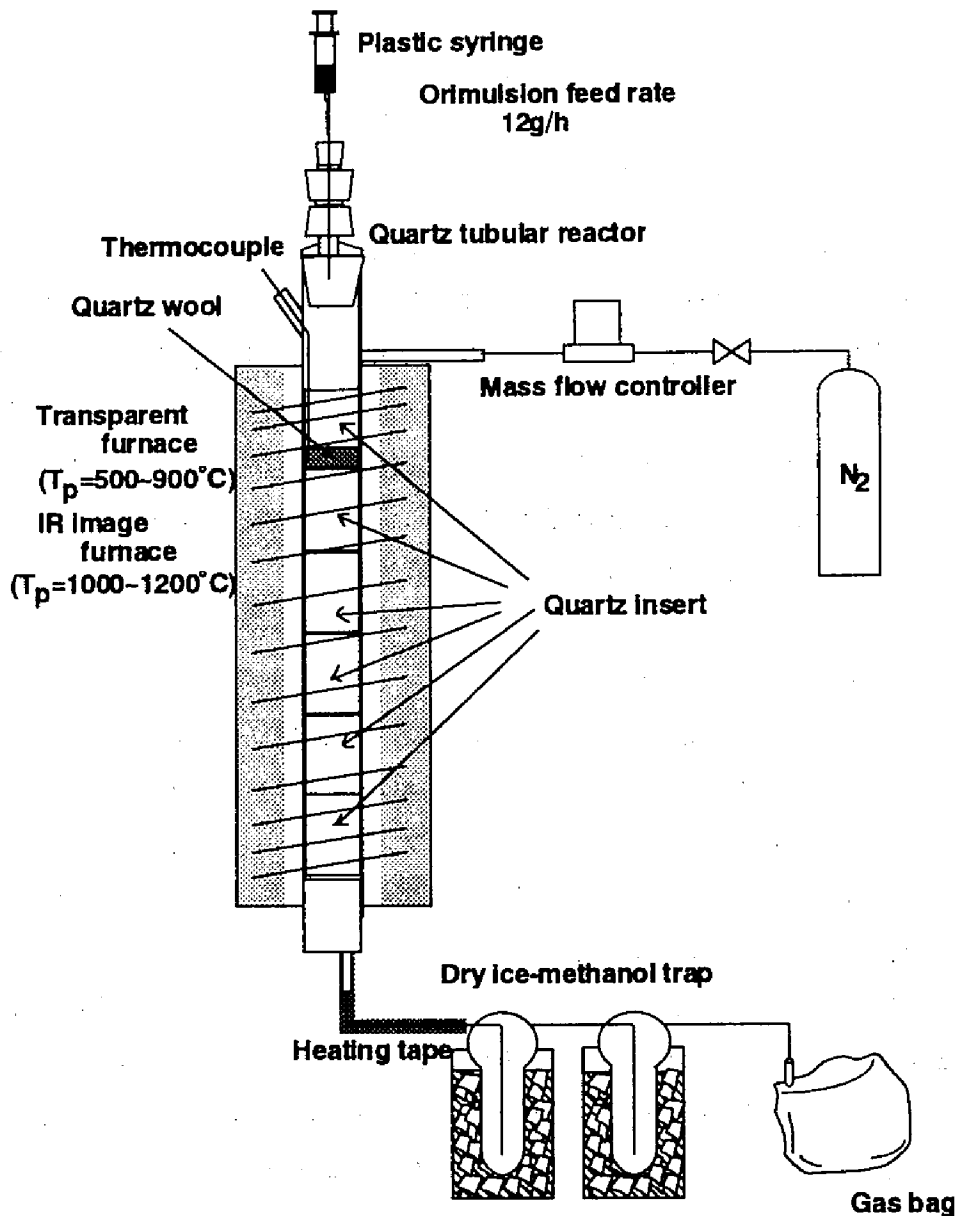


Fig.6.1 気流層型連続熱分解反応器図

わち、熱分解反応はまず石英綿上で起こり、揮発性の生成物はキャリアガスである窒素により運搬されて下方に移動する間にさらに分解される。

生成したタールはメタノールドライアイストラップで完全に捕集した。非凝縮性のガスは全量をガスバッグに捕集して、ガスクロマトグラフ（検出器:TCD, FID カラム充填剤: PorapakQ, MS-5A）により定量した。タール収率は捕集したタールの質量から算出した。さらに、タールの成分をガスクロマトグラフ（検出器: FID カラム充填剤: OV-101）を用いて測定したが、全ての成分を同定することはできなかった。そこで、7種類の既知物質（ベンゼン, トルエン, キシレン（o-, m-, p-体混合物）、ナフタレン、1-メチルナフタレン、2-メチルナフタレン、フェナンスレン）の保持時間が、それらの沸点が高くなるにつれて大きくなることを利用してタールの蒸留曲線を作成した。すなわち、既知物質の間に現れるピークは高沸点側（保持時間の長い成分）の成分とみなして、累積のタール生成量を7種類の既知物質の沸点に対して図示した。コークは石英ウール上及び石英製内筒壁に生成するが、内筒壁に生成するコークについては、内筒を取り出して重量を測定し、反応器長さ方向のコークの生成量を決定した。さらに、全てのコークを完全に燃焼させたときに生成するガスをガスクロマトグラフにより定量してコーク収率を決定した。コーク収率から内筒壁に生成したコーク量を差し引いて石英綿上に生成したコーク量を算出した。このようにして、生成物の大部分を定量できた。なお、オリマルジョンの供給量は実験前後にマイクロフィーダーの重量を測定することにより正確に測定できる。これらの結果、90～110%の範囲で物質収支をとることができた。

6.2.3 生成したコークのキャラクタリゼーション

①元素分析値

各生成位置及び各生成温度において生成したコークの元素分析値をCHNコーダ(Yanaco MT-500)を用いて測定した。

② X線回折測定

生成したコークをめのう乳鉢で微粉碎し、X線回折装置（島津製 XD-610）によりX線回折回折スペクトルを測定した。またこの結果よりグラファイト化の程度を表すグラファイト面の積層高さ L_c を 26° 付近に現れる(002)面のピークの半値幅より次のScherrerの式により算出した。

$$L_c = K \cdot \lambda / B \cdot \cos \theta \quad (6-1)$$

Kは形状因子であり、0.9～1.84の数値が提案されているが、ここでは学振法⁵で用いられているように $K = 1$ とした。 λ はX線の波長で0.154nm、Bは半値幅[rad]である。

6.2.4 生成コークのガス化反応性

生成コークを微粉碎し、熱天秤（島津TGA-50、TGA-40）によりガス化速度を常圧において測定した。ガス化剤として純炭酸ガスと窒素で希釈した酸素（分圧0.05atm）と水蒸気（分圧0.5atm）を用いた。ガス化反応性は初期ガス化反応速度を、太平洋炭チャーと比較することで検討した。

6.3 結果と考察

6.3.1 オリノコータルの熱重量変化

Fig.6.2に、オリノコータルの熱重量変化曲線を示す。オリノコータルは2段階的に重量が減少し、 250°C 付近と 430°C 付近に重量減少速度の極大値を持つ。極大値をもつ温度（ピーク温度）は昇温速度により異なる。 500°C 付近から重量の減少速度は緩やかになり、 1200°C 付近まで減少している。

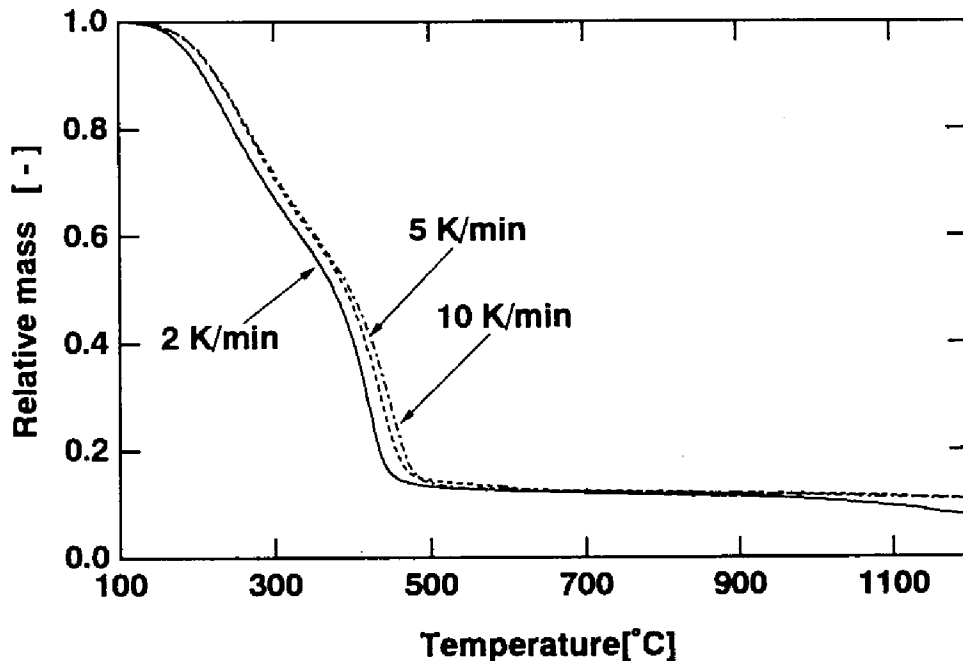


Fig.6.2 オリノコタルの熱重量曲線

6.3.2 キューリーポイントパイロライザー (CPP) による オリノコタルの熱分解

Fig.6.3、6.4に、初期熱分解反応を検討するためにオリノコタルをCPPで熱分解したときの熱分解生成物に対する温度及び圧力の影響を示す。Fig.6.3に示すように、1atmでは熱分解生成物は熱分解温度によっても大きく変化せず、液成分（タール）の収率は80kg/100kg-OTにも達した。またガス成分は10kg/100kg-OT前後であった。しかし、生成した液は重質で常温では固体であり、大部分がオリノコタルの揮発により生成したものと考えられた。一方、Fig.6.4に示すように、1040°Cで熱分解圧力を増加させていくと、コークとガスの収率が単調に増加するのに対し、タールの収率が減少した。この結果は、圧力の増加に伴って重質成分の揮発が抑制されるために、高温のホイル中に重質成分がより長い時間滞留し、分解が促進されたことを示している。

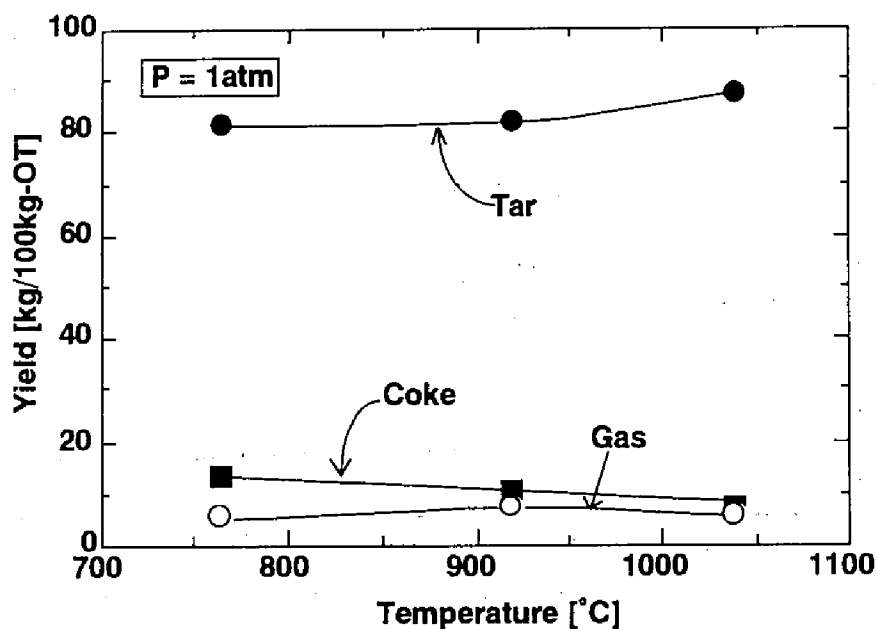


Fig.6.3 オリノコタールの熱分解生成物に対する熱分解温度の影響(CPP)

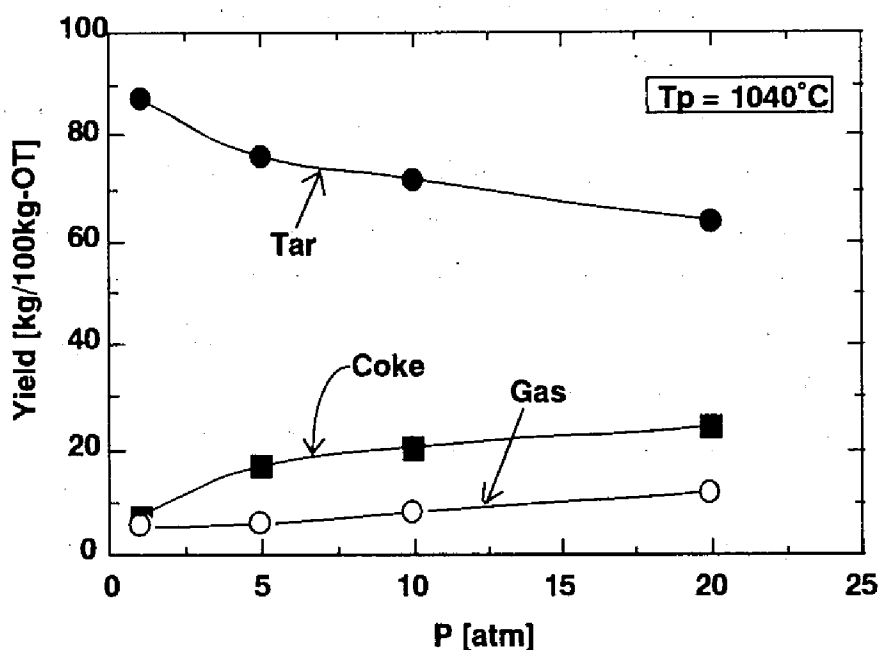


Fig.6.4 オリノコタールの熱分解生成物に対する熱分解圧力の影響(CPP)

6.3.3 オリマルジンの連続熱分解

① 滞留時間の影響

C P Pによる熱分解、すなわち初期熱分解反応による生成物の大部分はオリノコタールが高温で揮発した重質なタールであった。この結果から、オリマルジンから有用化学物質を製造するには、二次的な気相反応によって重質タール分の分解を促進する必要があると考えられた。

Fig.6.5に、オリマルジンを連続熱分解装置で900℃において熱分解したときの生成物収率に対するガス滞留時間の影響を示す。ここで、滞留時間はキャリアガス（窒素）の反応温度における流量を反応器の体積で割った値である。各成分の収率はオリマルジン 100kg当りの値で示した。滞留時間0の点はC P Pで得られた結果（920℃）をオリマルジン基準に換算した値である。滞留時間が0から1秒

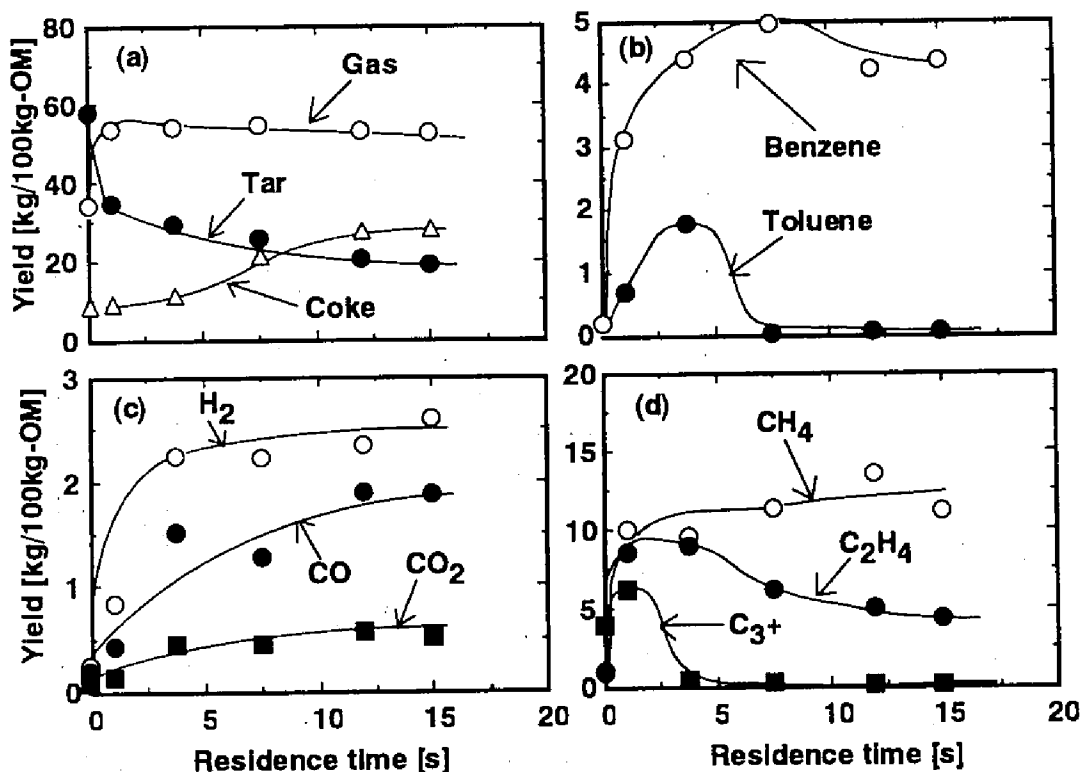


Fig.6.5 オリマルジンの熱分解生成物に対するガス滞留時間の影響
(気流層反応器)

に増加する間に、ター
 ル収率が大きく減少す
 るのに対してガス収率
 は急激に増加した。そ
 の後、滞留時間の増加
 とともにタール収率、
 ガス収率ともに緩やか
 に減少している。一方、
 コークの生成量は滞
 留時間の増加にとも
 ない緩やかに増加して
 いる。ガス成分の変化
 を詳細に検討すると、
 トルエンの収率が3秒
 程度で最大値に達した
 後急激に減少するの
 に対して、ベンゼン収
 率は3秒程度まで急激
 に増加した後ほぼ一定
 値に達する。 C_2H_4 、 C_3+
 ($C_3 \sim C_6$) ガス収率も
 ある滞留時間で最大
 値に達した後減少す
 るのに対し、 CH_4 、 CO 、
 CO_2 、 H_2 は単調に増加
 する。これらの結果

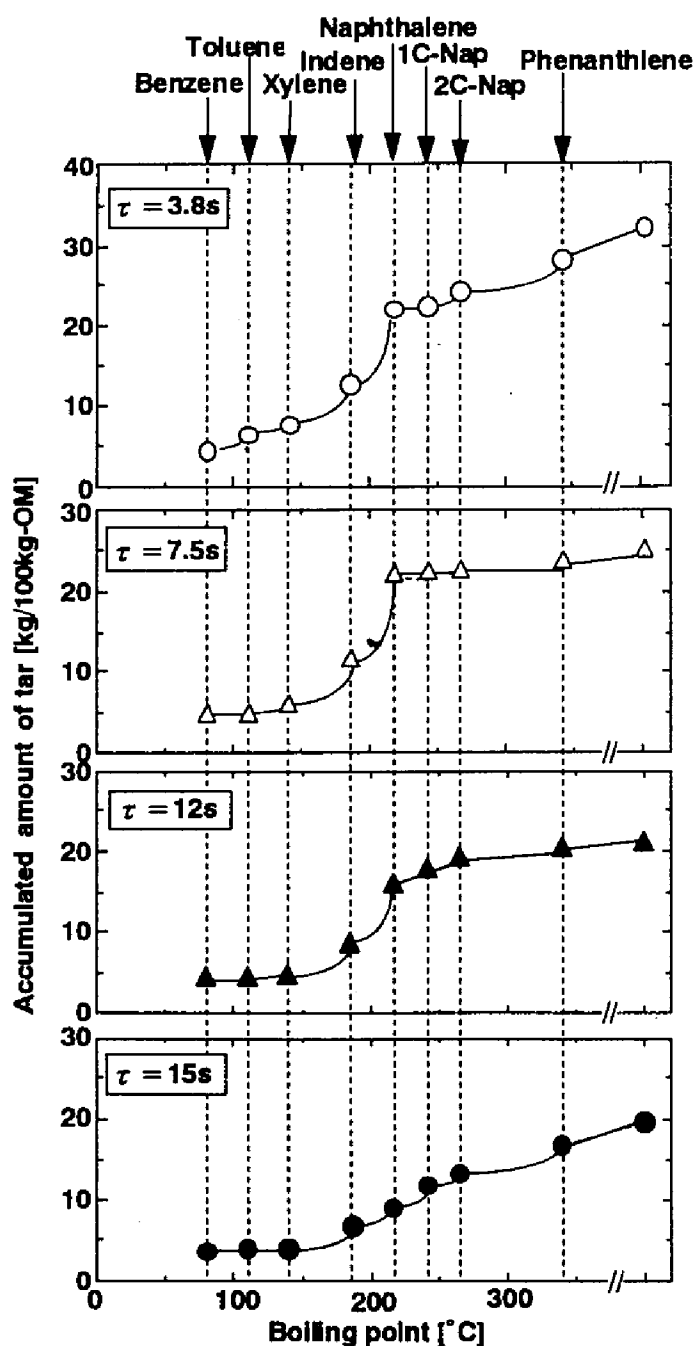


Fig.6.6 タールの蒸留曲線に対する滞留時間の影響
 (900°C)

は、タール、トルエン、 C_2H_4 、 C_3+ ($C_3 \sim C_6$) は中間生成物であり、これらは最終的にコーク、ベンゼン、 CH_4 、 CO 、 CO_2 、 H_2 などに变化していくことを示している。

Fig.6.6 に、タールの成分分布に対する滞留時間の影響を示す。これらの図は先に述べたように一種の蒸留曲線である。たとえば"Xylene"と示した点は、沸点がキシレンの沸点 ($141.4^{\circ}C$) 以下である成分の総量をオリマルジョン 100kg当りで示している。タールの主成分はベンゼン、インデン、ナフタレンであり、滞留時間の増加、すなわち気相における熱分解の進行にともなって、重質のタール分、ナフタレン、インデンが分解することや、タールの全収率が減少することが明確に示されている。

②熱分解温度の影響

ガス滞留時間の増加に伴い、二次的気相反応が進行してタールから炭化水素ガスやBTX等が生成することがわかった。次に、これらの有用化学物質の生成量の変化に対する熱分解温度 (T_p) の影響を検討した結果をFig.6.7に示す。図中の()で囲んだプロット点は外径0.020mの反応管を、それ以外のプロット点は外径0.030mの反応管を用いた場合の結果である。滞留時間を7.5sに併せるため前者の場合には窒素流量は274cc-STP/min、後者の場合は500cc-STP/minにして、熱分解温度の影響を検討した。まず、外径0.030mの反応管を用いた場合の結果に注目して検討する。

まずFig.6.7(a)から、熱分解温度の上昇にともない、 $600 \sim 800^{\circ}C$ では主としてタールがガス成分に、 $900^{\circ}C$ 以上ではタールとガス成分がコークに変換されていることがわかる。個々の成分の変化をより詳細に検討すると、Fig.6.7(b)~(d)より、ベンゼン、トルエン、炭化水素ガスは、熱分解温度 $500^{\circ}C$ ではほとんど生成しないが、熱分解温度の上昇とともに生成量は増加し、それぞれ異なる温度で最大値に達した後減少している。熱分解温度 $700^{\circ}C$ では炭化水素ガスの総量は45kg/100kg-OT

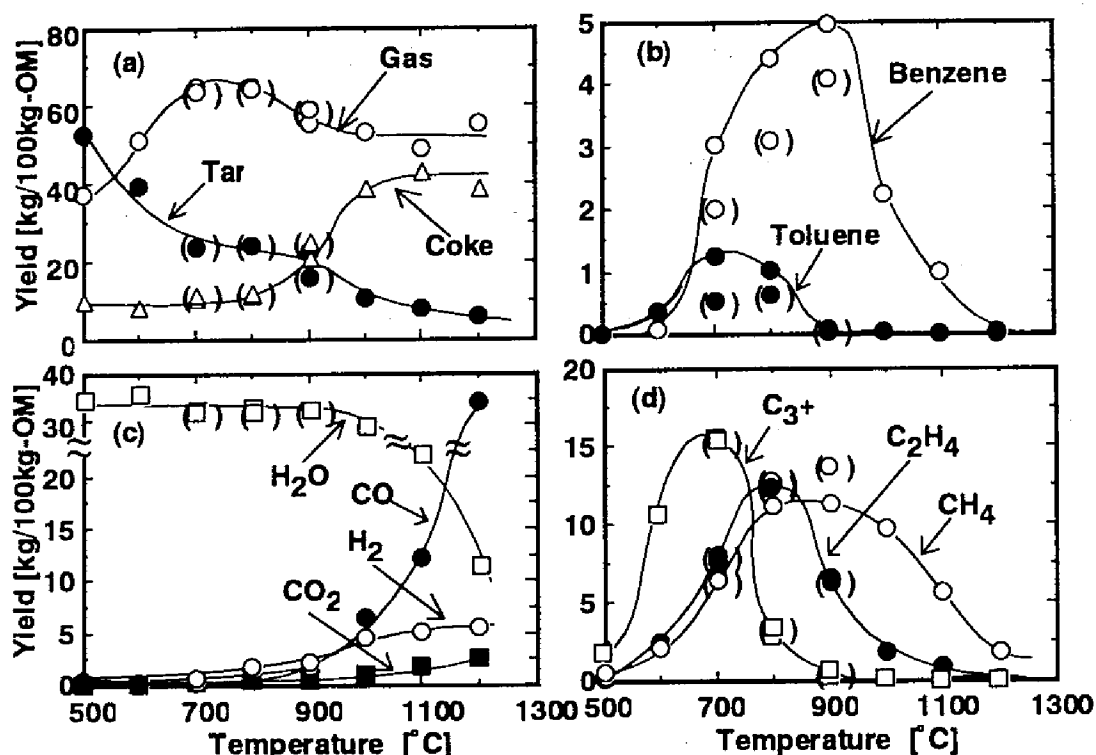


Fig.6.7 オリマルジョンの熱分解生成物に対する熱分解温度の影響
(気流層反応器)

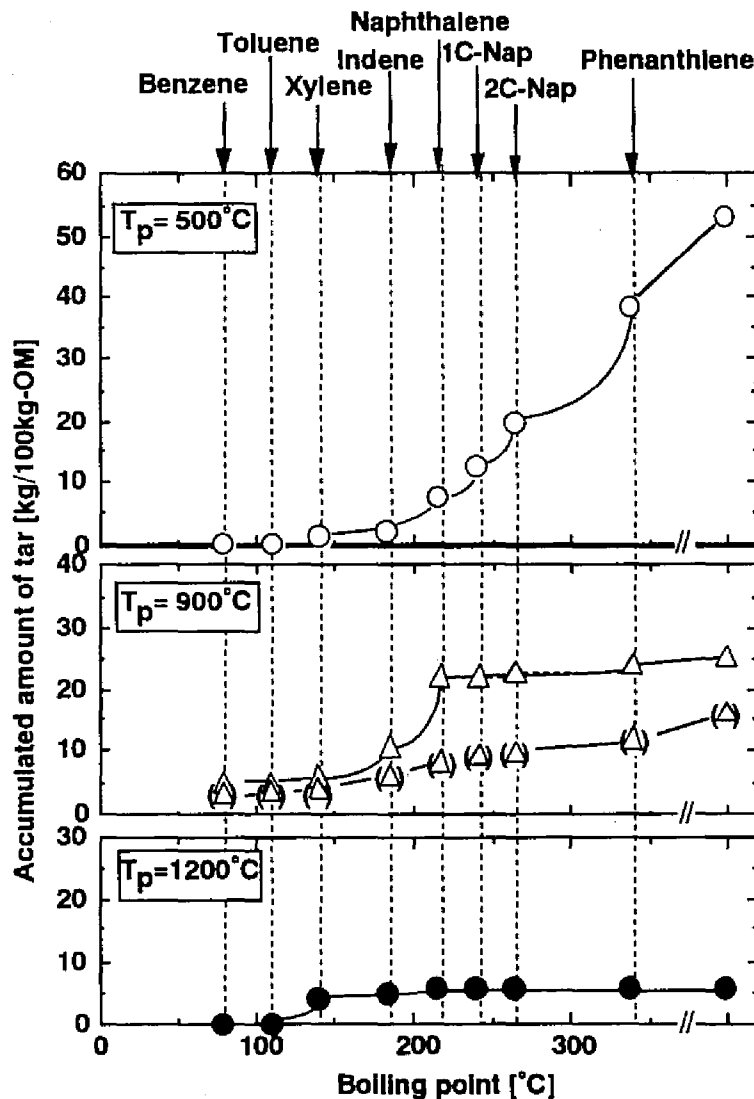
にも達している。鈴木らは、700°C、滞留時間10sの条件下で各種石油系重質油を熱分解しているが⁶、炭化水素ガス収率は、イラニアンヘビー減圧残油では37%、大慶原油減圧残油では44%であった。これより、オリマルジョンの熱分解で生成する炭化水素ガスの量は重質油の熱分解で生成する量と同程度であるといえる。

800°Cではメタンが11kg/100kg-OM、エチレンが12kg/100kg-OM、ベンゼンが4.4kg/100kg-OM生成した。これらの値を合計すると、オリノコタール基準に換算して約40kg/100kg-OTもの多量の有用化学物質が生成している。しかし、それ以上の温度ではこれらの成分の収率も減少し始め、900°Cを越すとベンゼンも分解し始める。そして1200°Cにおいては炭化水素ガスはほとんど生成せず、コークが

60kg/100kg-OT も生成している。また、水以外の無機ガス (CO , CO_2 , H_2) の生成量は温度の上昇に伴って単調に増加した。水の生成量は熱分解温度が 800°C 以下ではほとんど一定でオリマルジョン中に含まれる水分とほぼ等しいが、 900°C 以上では減少している。したがって、オリマルジョン中の水分は 800°C 以下では反応

にほとんど関与しないが、それ以上の温度ではシフト反応、メタン改質反応等の反応に関与するものと考えられる。実際 1200°C においては、シフト反応は、ほぼ平衡に達していた。また、 1000°C 以上における CO 収率の増加は CH_4 の H_2O による改質反応によるものが大きいと推定される。

Fig.6.8に生成したタールの成分分布に対する



熱分解温度 (T_p) の影響を示す。 $T_p = 500^\circ\text{C}$ を除くと、重量測定により求めた全タール収率と、ガスクロマトグラフで定量した沸点がフェナントレン以下のタール成分の積算値はほぼ等しい。したがって、フェナントレンより重質なタールはほとんど生成していないことがわかる。 500°C でも全タール収率と沸点がフェナントレン以下の成分の収率との差は小さく、 500°C 以上では炭素数の長い脂肪族のタールや3環芳香族さらにそれ以上の分子量をもつ成分の生成量は少ないといえる。また、 $T_p = 500^\circ\text{C}$ ではフェナントレン等の高沸点成分が大量に存在するが、 $T_p = 900^\circ\text{C}$ では低分子化が進行しており、ナフタレン、インデン、ベンゼンがタールの90%以上を占める。そして、ナフタレンの生成量は $13\text{kg}/100\text{kg-OM}$ まで増加し、ベンゼンの選択率は20%にも達した。これは、重質なタールが熱分解温度の上昇により分解してナフタレンやベンゼンに変化したことを示している。さらに、熱分解温度が 1200°C になると全タール生成量は大きく減少している。 900°C 以上ではコークの生成量が大きく増加することを考え合わせると、 900°C で生成した多量のナフタレンやベンゼンは、高温ではコークの前駆体となってコークの収率の増加に寄与していると考えられる。

以上の結果から、熱分解温度を上昇させるに従い二次的気相反応により重質タール分の熱分解が促進され、 800°C 程度では相当量のメタン、エチレン、BTX等の有用化学物質が得られるが、さらに温度が上昇するとタールの主成分はベンゼン、ナフタレンとなり、 1200°C においてはこれらは全てコークと軽質ガスに変換されることがわかった。

③反応器形状の影響

先に述べたように、Fig.6.7、6.8中の()で囲んだプロット点は径の小さい反応管(外径 0.020m)を用いて熱分解を行ったときの生成物収率およびタールの成分分布である。なお、滞留時間はガス流量を変化させて径の大きな反応管と同じになるように調整した。Fig.6.7から熱分解温度 700°C 、 800°C では、生成物収率は反

応器の大きさに依存しないと言えるが、900℃では径の小さな反応器では明らかにタールの収率が減少し、コークの収率が増加している。またFig.6.8に示した 900℃におけるタールの成分分布からも、径の小さな反応器ではコークの前駆体と考えられるナフタレンの量が減少していることがわかる。なお、コーク収率の増加は反応管内壁に生成するコーク量の増加に由来するものである。これらの結果から、径の小さな反応器では反応器容積に対して反応管壁の面積が増加するため反応管壁上のナフタレンの分解によるコークの生成が促進されるが、軽質のガスの生成には反応器形状の影響は小さい。換言すると、900℃でのコークの生成の大部分はナフタレンの分解に由来するものであると言える。

④ 熱分解時のコーク生成挙動

連続熱分解で生成したコークは、生成した位置により外見が異なった。すなわち、石英綿上に生成したコークは粉末状であり、管壁に生成したコークは膜状で

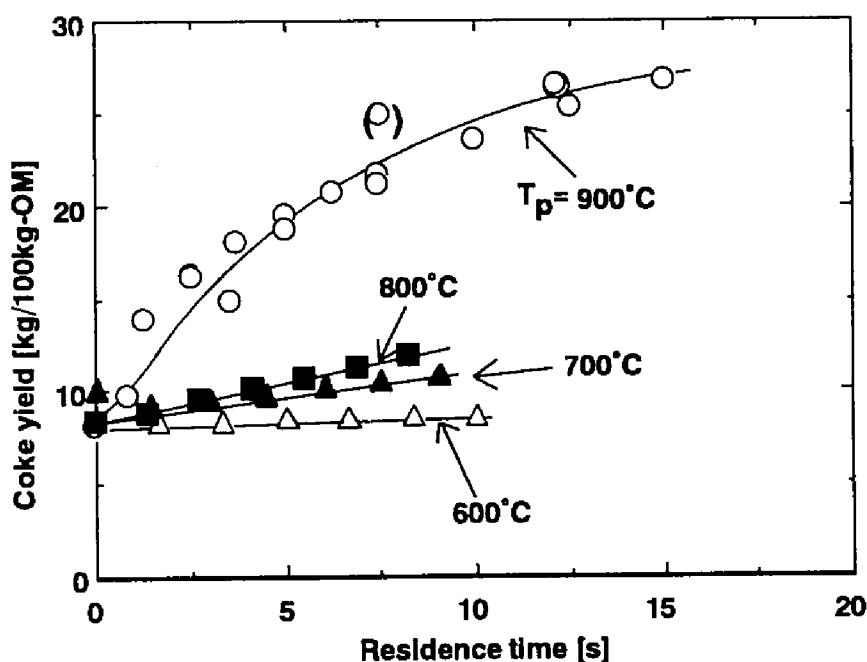


Fig.6.9 コーク生成に対する熱分解温度、滞留時間の影響

あった。特に1000℃以上で壁面に生成したコークは、冷却するとほぼ完全な膜として剥離した。

Fig.6.9に、反応管内に挿入した円筒を熱分解終了後に取り出して測定した反応管内各位置までにおける累積のコーク生成量を滞留時間を横軸にとって示す。滞留時間が0の値は石英綿上に生成したコーク量を示すが、この値はC P Pによる熱分解で生成したコーク量と実験精度内で一致した。したがって、オリマルジョンから生成するコークは、初期熱分解反応で生成するオリノコタール由来のコークと、気相反応で管壁に生成するコークの二種類から成ると考えられる。前者の生成量は熱分解温度、反応器形状の影響を余り受けないが、後者は熱分解温度ならびに熱分解装置形状により大きく変化した。

6.3.4 オリマルジョンの熱分解反応機構の推定

以上の結果を総合すると、オリマルジョンの熱分解機構を次のように整理することができる。

①初期熱分解反応において、オリノコタールの超重質部分がコークとなり、他の成分から分子量の大きいタール、無機ガス、微量の炭化水素ガスが生成する。

②二次的気相反応では重質なタールの内、反応性の高い側鎖の脂肪族部分がまず分解する。生成した脂肪族化合物も分解して低分子化し、炭化水素ガスが生成する。残りの部分は芳香族性のタールに転化する。

③さらに反応が進むと芳香族のタールが分解してB T X等の低分子芳香族が生成する。これら芳香族成分は高温では重縮合してコークが生成する。また、生成した炭化水素ガスは反応が進むにつれて低分子化される。

④生成した無機ガスとメタンはオリマルジョン中の水とのシフト反応、メタン改質反応により生成量に変化していく。

6.3.5 コークのガス化

①生成コークの性状

Table 6.4にオリマルジョンの連続熱分解において石英綿上に生成したコークの元素分析値を示す。これは初期熱分解反応によって生成したコークであるが、生成温度が高いほど炭素の割合が増加しており、1200℃において生成したコークは98wt%以上が炭素分である。Table 6.1のオリノコタールの元素分析値と比較すると、生成したコーク中には窒素、硫黄の割合が多くなっている。特に700℃、800℃ではオリノコタール中に含まれる窒素のほぼ半量がコーク中に残存している。900℃については、比較のために管壁に生成したコークの元素組成も示したが、石英綿上のコークと比べて炭素の含有量が大きく、窒素の含有量は少なかった。

Fig.6.10に、生成したコークのX線回折スペクトルを示す。生成温度が高いほど、 $2\theta = 26^\circ$ 付近の炭素の(002)面由来のピークがシャープになっている。したがって、生成温度の上昇によりグラファイト化が進行していることが窺える。ちなみに、1200℃において生成したコークの L_c は2.9nmであった。同温度で製造した太平洋炭チャーの L_c は1.0nmに過ぎないから⁷、オリマルジョンから生成したコークは太平洋炭チャーよりはグラファイト化が進んでいるといえる。

Table 6.4 オリマルジョンの熱分解により生成したコークの元素分析値

Ultimate analysis of cokes [wt%, dry ash free basis]				
$T_p[^\circ\text{C}]$	C	H	N	(S+O)diff.
700	87.9	0.9	2.7	8.5
800	90.3	0.9	2.8	6.0
900	95.3	0.3	1.7	2.7
900*	96.4	0.2	0.4	3.0
1200	98.4	0.0	0.7	0.9

T_p : Pyrolysis temperature [$^\circ\text{C}$]

* :Produced at the wall of reactor

Others :Produced at the quartz wool

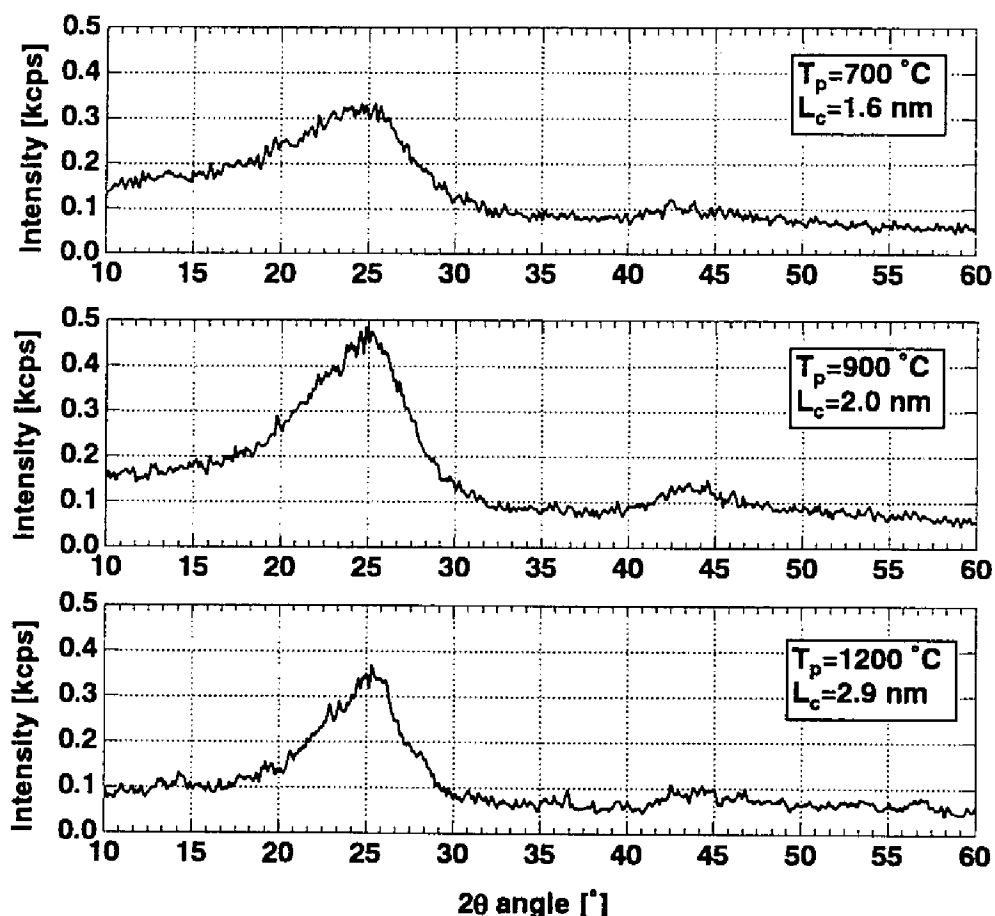


Fig.6.10 生成コークのXRDスペクトル

②コークのガス化反応性

㊤酸素ガス化反応性

900℃において生成したコークを酸素（分圧0.05 atm）でガス化した場合の反応率対時間の関係をFig.6.11に示す。ガス化温度700℃では、生成コークの反応性は太平洋炭チャーの反応性より小さいが、800℃以上においては両者ほとんど差がみられない。したがって、800℃以上では、コークと太平洋炭チャーの反応性は大きく、800℃以上ではほぼ外部境界内拡散律速下に反応が進行していると考えられる。これより800℃以上で燃焼を行う場合は、生成コークと太平洋炭チャーの燃焼

速度は大差ないといえる。

⑥水蒸気、炭酸ガスによるガス化反応性

Fig.6.12、6.13に、水蒸気（分圧0.5 atm）及び炭酸ガス（分圧1 atm）をガス化剤として、熱天秤により測定したコーク（1200℃で生成したもの）の初期ガス化反応速度のアレニウスプロットを示す。水蒸気ガス化では、ガス化温度1000℃においてもコークのガス化速度は石炭（太平洋炭）チャーの1/7程度であり、コークの反応性は相当小さい。この原因の一つは上述のように両者で L が大きく異なるためと考えられる。活性化エネルギーは184 kJ/molで太平洋炭チャー（131 kJ/mol）より大きい。

一方、炭酸ガスによるガス化では、ガス化温度1200℃においてもコークのガス化速度は太平洋炭チャーの1/4程度であった。これより、炭酸ガスによるガス化でもコークの反応性は相当低いことがわかる。また、Fig.6.13中の（ ）付きのプロットは反応管壁に生成

したコークの反応性を、（ ）無しのプロットは石英綿上に生成したコークの反応性を示しているが、両者はほとんど一致しており、石英綿上に生成したコークと管壁に生成したコークの反応性には大きな差は無いといえる。

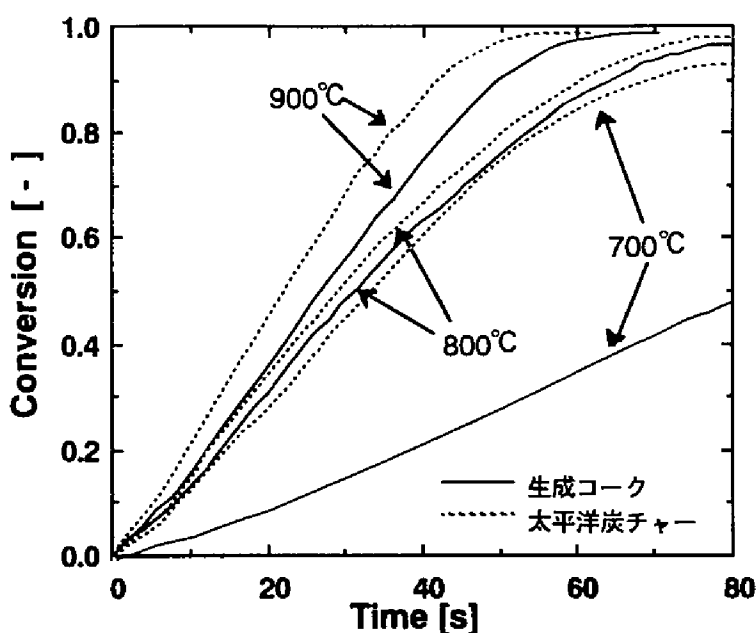


Fig.6.11 生成コークのガス化反応性（酸素ガス化）

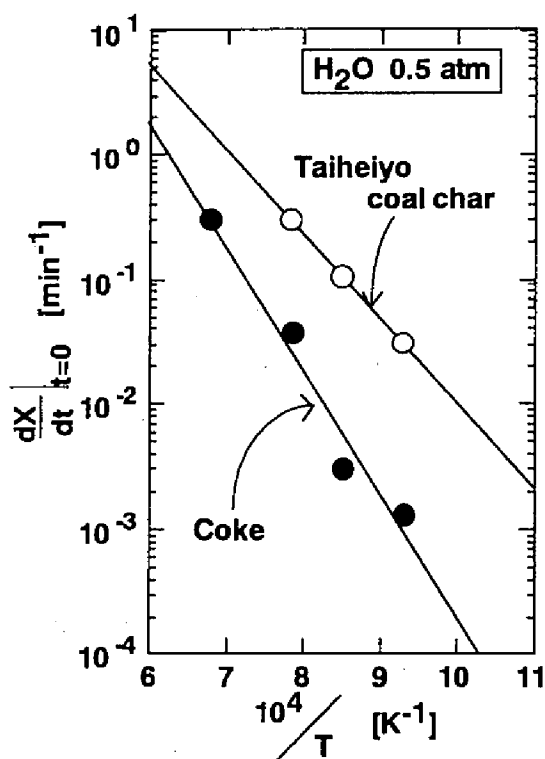


Fig.6.12 生成コークのガス化反応性
(水蒸気ガス化)

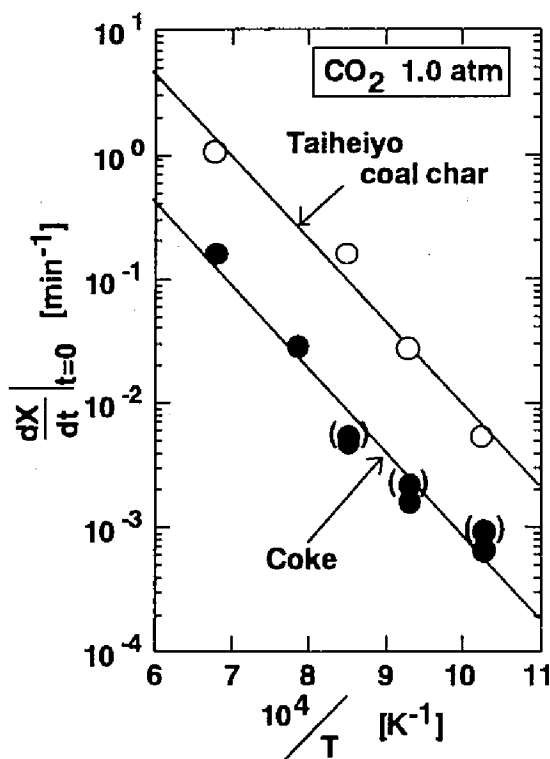


Fig.6.13 生成コークのガス化反応性
(CO₂ガス化)

6.4 結論

将来のエネルギー資源として期待されているオリノコータルとその水エマルジョンであるオリマルジョンの熱分解特性をキューリーポイントパイロライザーと連続熱分解装置を用いて検討した。さらに、生成したコークのガス化反応性を測定した。その結果、以下の知見を得た。

(1) オリノコタールの初期熱分解反応による生成物は重質なタール分と残渣（コーク）および少量のガスであった。これらの生成量は熱分解温度を変えても大きく変化しなかった。一方、熱分解圧力を上昇するとガスとコークの生成量が増加するのに対してタールの生成量は減少した。

(2) 二次気相反応の滞留時間と反応温度を制御することによって重質タール分の気相での分解を促進する事が可能で、熱分解温度 800℃付近においてはオリノコタール基準で 40kg/100kg-OT以上の収率でメタン、エチレン、BTX等を得ることができた。これにより、オリマルジョンから高収率で有用化学物質を製造できることを明らかにした。

(3) コークには初期熱分解反応で生成するオリノコタール中の重質成分由来のコークと気相反応で生成するコークがあり、後者の生成量は熱分解温度や反応器形状に大きく依存することを明らかにした。さらに、生成したコークはほとんどが炭素分であり、ガス化反応性が非常に小さいことがわかった。

(4) 1000℃以上の高温では40%以上の収率でコークが生成すること、さらにコークのガス化反応性が非常に小さいことから、オリノコタールは高温ガス化用の原料としてよりも有用化学物質源として利用の方が望ましいと考えられた。

【この章で用いた記号・略号】

OT	オリノコタール	OM	オリマルジョン
L _c	結晶子の厚み [nm]	K	形状因子 [-]
B	回折線の半値幅 [rad]	T _p	熱分解温度 [°C]
τ	ガス滞留時間 [s]	t	ガス化時間 [min]
x	ガス化反応率 [-]		

第6章 オリノコタールならびにオリマルジョンの熱分解・ガス化に関する研究

参考文献

- 1) 竹本克己, エネルギー・資源, **15**, 229 (1994).
- 2) 加藤雄平, 田中雅, 藤井邦比古, 坂井列, 佐田哲朗, 三菱重工技報, **27**, 355 (1990).
- 3) 小倉義己, 中部電力研究資料, **84**, 128 (1990).
- 4) Hikita, T., Takahashi, I., Tsuru, Y., *Fuel*, **68**, 1140 (1989).
- 5) 日本学術振興会117委員会, 炭素, No.36, 25 (1963).
- 6) 鈴木俊光, 伊藤真樹, 渡部良久, 光藤武明, 武上善信, 日本化学会誌, **6**, 999 (1980).
- 7) 橋本健治, 三浦孝一, 徐継軍, 燃料協会誌, **66**, 6 (1987).

第7章 オリマルジォンの熱分解反応モデルの構築と 熱分解シミュレーション

7.1 緒言

前章において、オリノコタールおよびオリマルジォンの熱分解挙動をキューリーポイントパイロライザーと気流層反応器を用いて検討した結果、熱分解温度800℃程度で、エチレン、ベンゼン等の有用化学物質が高収率で生成することが明らかになった。これらの結果から、オリマルジォンは化学原料源として十分利用できると考えられた。本章では、前章の実験結果に基づき、オリマルジォンの熱分解挙動をシミュレートする反応モデルを提案する。また、このモデルを用いてエチレン、ベンゼン等の収率に与える操作条件の影響を検討する。

7.2 オリマルジォンの熱分解モデルの構築

7.2.1 オリマルジォンの熱分解の進み方

前章に示したオリマルジォンの構造からタールは芳香族リッチな部分と、脂肪族リッチな部分が存在する。モデルを構築するに際して、この様々な構造をもつオリマルジォンの熱分解反応がどのように進行するかを前章の熱分解結果に基づいて次のように整理した。

- (1)オリマルジォンの熱分解反応は初期熱分解反応と、初期熱分解反応で生成したガス状生成物の二次的気相反応の2つに大別できる。
- (2)初期熱分解反応はオリノコタールの揮発と分解からなり、液状物質（タール）

は主に揮発により生成し、コークと少量のガスが熱分解反応により生成する。また、初期熱分解反応は瞬間的に終了し、その生成物分布は500~1200℃の範囲では温度、圧力に対する依存性は小さい。

(3)二次的気相反応は初期熱分解反応よりも反応速度が小さいため、この反応によって生成物の収率、選択率が大きく変化する。脂肪族のタールは芳香族のタールよりも反応性が高く、まず気相においてこれが分解して、炭化水素ガス、あるいは芳香族タールに転化する。熱分解温度が上昇する、あるいは反応時間が長くなると、芳香族のタールも分解し、BTXの様な低分子芳香族が生成する。また、芳香族タールからは芳香族環の縮合により、コークが生成する。生成した炭化水素ガスは、高分子のものが次第に分解して低分子化していき、1000℃以上では、最終的にはメタンになる。また、1000℃以上ではベンゼンも縮合してコークが生成する。

(4)オリマルジョン中に含まれる大量の水分は熱分解時に蒸気となり、1000℃以上ではシフト反応、メタン改質反応に参与して炭化水素ガス、無機ガスの生成量を大きく変化させる。

7.2.2 反応モデルの構築

①反応量論式

上記の熱分解反応の進み方に対する考察に基づき、反応モデルを構築する。本モデルでは、生成物として脂肪族タール、芳香族タール、BTX、HCG（分子量がエチレン以上の炭化水素ガス）、 C_2H_4 、 CH_4 、 H_2 、 CO 、 CO_2 、 H_2O 、cokeの11種類の物質を考慮する。さらに、脂肪族タールは $C_{10}H_{20}$ 、芳香族タールは $C_{10}H_8$ 、BTXは C_6H_6 、HCGは C_6H_6 で代表する。

Fig.7.1 に、これら11種類の物質について考慮した反応経路を示す。図中で実線

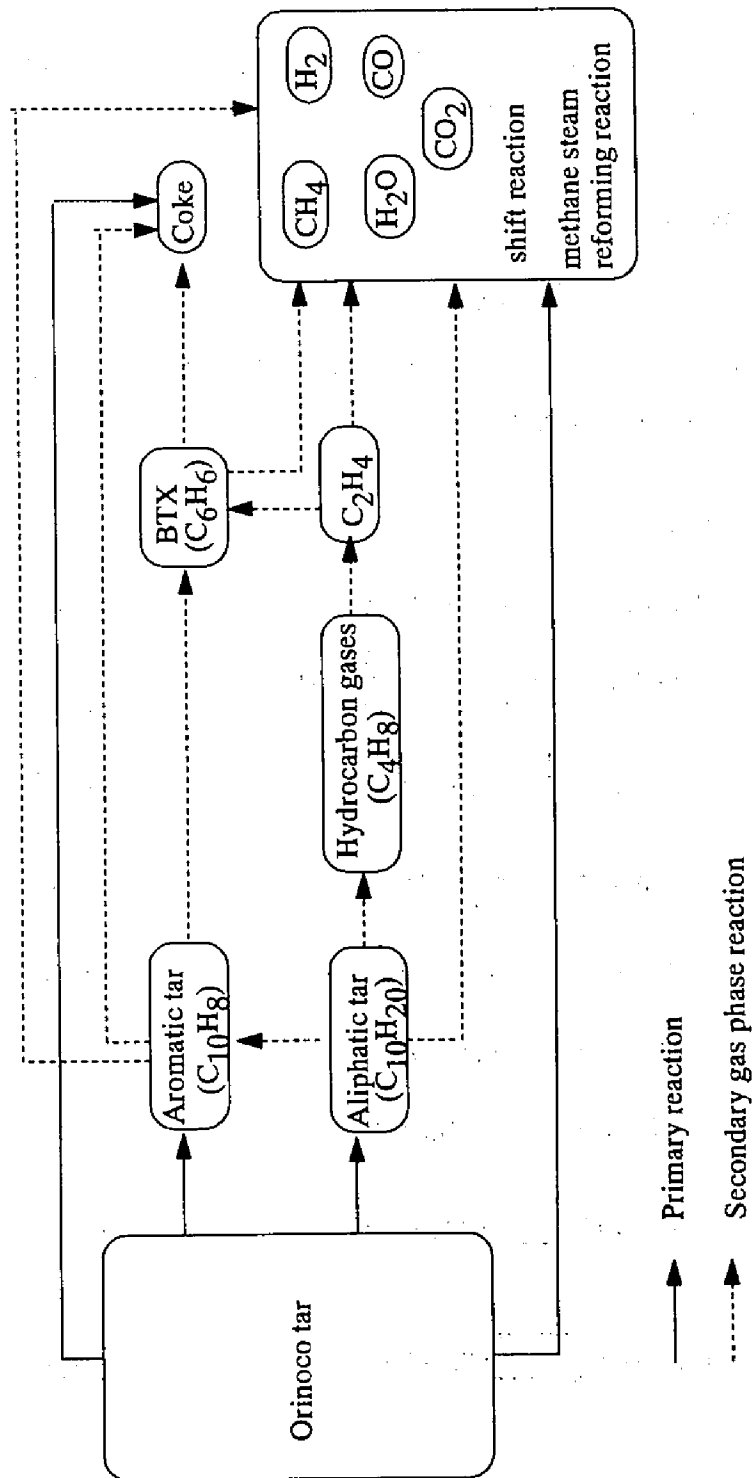
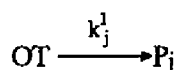


Fig.7.1 提案したシミュレーションモデルにおける11種類の成分の反応経路

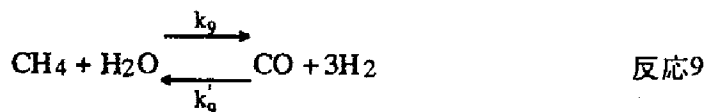
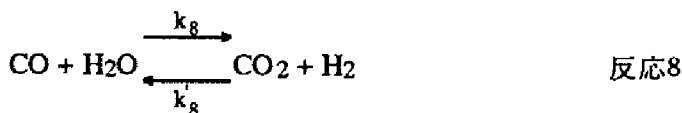
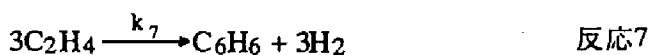
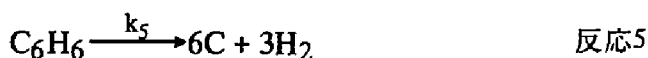
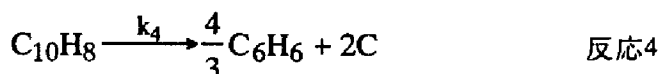
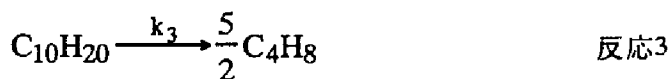
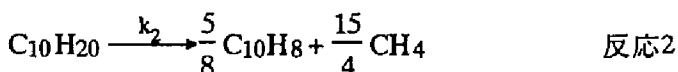
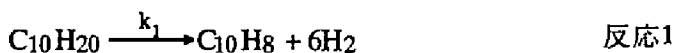
は初期熱分解反応を、破線は二次的気相反応を示している。これらの反応経路に対する反応式を以下のように仮定した。

初期熱分解反応



ここで、OTはオリノコタール、 P_j は生成物 ($j = C_{10}H_{20}$, $C_{10}H_8$, C_6H_6 , C_4H_8 , C_2H_4 , CH_4 , H_2 , CO , CO_2 , H_2O , coke) を表す。

二次的気相反応



②反応速度式

初期反応は瞬間的に反応が終了すると仮定しているため、初期熱分解反応における生成物 P_i の収率 f_i^* はキューリーポイントパイロライザーによる熱分解の結果から実験的に決定した。その値を温度の関数として、Table7.1に示す。

Table7.1 初期熱分解反応における生成物収率

Product	Yield [kg/kg-OT]
$f_{C_{10}H_{20}}^*$	$0.708 - f_{CO}^* - f_{CO_2}^* - f_{H_2O}^*$
$f_{C_{10}H_8}^*$	$0.292 - f_{Coke}^*$
$f_{C_6H_6}^*$	0
$f_{C_4H_8}^*$	0
$f_{C_2H_4}^*$	0
$f_{CH_4}^*$	0
$f_{H_2}^*$	0
f_{CO}^*	$1.22 \times 10^{-5} \cdot \exp(5.09 \times 10^{-3} \cdot T)$
$f_{CO_2}^*$	$3.22 \times 10^{-4} \cdot \exp(1.36 \times 10^{-3} \cdot T)$
$f_{H_2O}^*$	0.023
f_{Coke}^*	$0.013 + 2.11 \times 10^{-1} \cdot \exp(-8.13 \times 10^{-4} \cdot T)$

二次的気相反応は反応1～6を不可逆一次反応と仮定した。したがって、各反応の反応速度は下式で表される。

$$r_i = k_i C_s \quad (i=1-6) \quad (7-1)$$

ここで C_s は反応種濃度、 k_i は反応 i の速度定数を表す

反応7,8及び反応9の正反応は2次反応と仮定した。また、反応9の逆反応を4次反応と仮定すると、反応速度はそれぞれ次式で表される。

$$r_7 = k_7 C_{C_2H_4}^2 \quad (7-2)$$

$$r_8 = k_8 C_{CO} C_{H_2O} \quad (7-3)$$

$$r'_8 = k'_8 C_{CO_2} C_{H_2} \quad (7-4)$$

$$r_9 = k_9 C_{CH_4} C_{H_2O} \quad (7-5)$$

$$r'_9 = k'_9 C_{CO} C_{H_2}^3 \quad (7-6)$$

反応8と反応9の平衡定数は文献より

$$K_8 = k_8 / k'_8 = 2.65 \times 10^{-2} \exp(32900/T) \quad (7-7)$$

$$K_9 = k_9 / k'_9 = 1.65 \times 10^{13} \exp(-227000/T) \quad (7-8)$$

で与えられる¹⁾。また、反応iの速度定数はアレニウス式で表現できるものとした。

$$k_i = k_{0i} \exp(-E_i/RT) \quad (7-9)$$

ここで k_{0i} は頻度因子、 E_i は活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度を表す。

③設計方程式

反応は等温で進行し、ガスは押し出し流れであると仮定して気流層型熱分解反応器の設計方程式を定式化した。オリマルジョンの初期熱分解は瞬間反応であると仮定しているので、初期反応における各成分の収率 f_i^* を以下の基礎式の境界条件として与える。各生成物の設計方程式を以下に表す。

$$\frac{dF_{C_{10}H_{20}}}{dz} = (-r_1 - r_2 - r_3) \cdot S \quad (7-10)$$

$$\frac{dF_{C_{10}H_8}}{dz} = (r_1 + r_2 - r_4) \cdot S \quad (7-11)$$

$$\frac{dF_{C_6H_6}}{dz} = \left(\frac{1}{3}r_7 - r_5\right) \cdot S \quad (7-12)$$

$$\frac{dF_{C_2H_8}}{dz} = \left(\frac{5}{2}r_1 - r_6\right) \cdot S \quad (7-13)$$

$$\frac{dF_{C_2H_4}}{dz} = (2r_6 - r_7) \cdot S \quad (7-14)$$

$$\frac{dF_{CH_4}}{dz} = (2r_3 - r_9 + r'_9) \cdot S \quad (7-15)$$

$$\frac{dF_{CO}}{dz} = (-r_8 + r'_8 + r_9 - r'_9) \cdot S \quad (7-16)$$

$$\frac{dF_{CO_2}}{dz} = (r_8 - r'_8) \cdot S \quad (7-17)$$

$$\frac{dF_{H_2O}}{dz} = (-r_8 + r'_8 - r_9 + r'_9) \cdot S \quad (7-18)$$

$$\frac{dF_{H_2}}{dz} = (3r_1 + 3r_2 + 3r_5 + r_7 + r_8 - r'_8 + 3r_9 - 3r'_9) \cdot S \quad (7-19)$$

$$\frac{dF_{coke}}{dz} = (2r_4 + 6r_5) \cdot S \quad (7-20)$$

ここで、 F_j は生成物 j のモル流量、 z は反応管軸方向長さ、 S は反応管断面積を表す。
境界条件は以下の式で与える。

$$F_j = (1 - \alpha) G_{OM} \cdot f_j^* / M_j \quad (\text{H}_2\text{O 以外の生成物}) \quad (7-21)$$

$$F_{H_2O} = \alpha G_{OM} / M_{H_2O} + (1 - \alpha) G_{OM} \cdot f_{H_2O}^* / M_{H_2O} \quad (7-22)$$

ここで、 G_{OM} はオリマルジョンの質量流量、 α はオリマルジョン中の水の質量分率、 M_j は生成物 j の分子量である。

④速度パラメータの決定

速度パラメータ（頻度因子、活性化エネルギー）の中で、 E_1 、 E_3 、 k_{07} 及び E_7 は文献値を用いた^{2,3}。他のパラメータは上記の設計方程式を用いた計算結果と実験データが一致するように、Marquardt法を用いた非線形最小二乗法により決定した。決定した速度定数のアレニウスプロットをFig.7.2に示す。いずれの場合も良好に

直線関係が成立し、 k がアレニウス式で表現できることが分かる。Fig.7.2から決定された頻度因子、活性化エネルギーの値をTable7.2に示す。

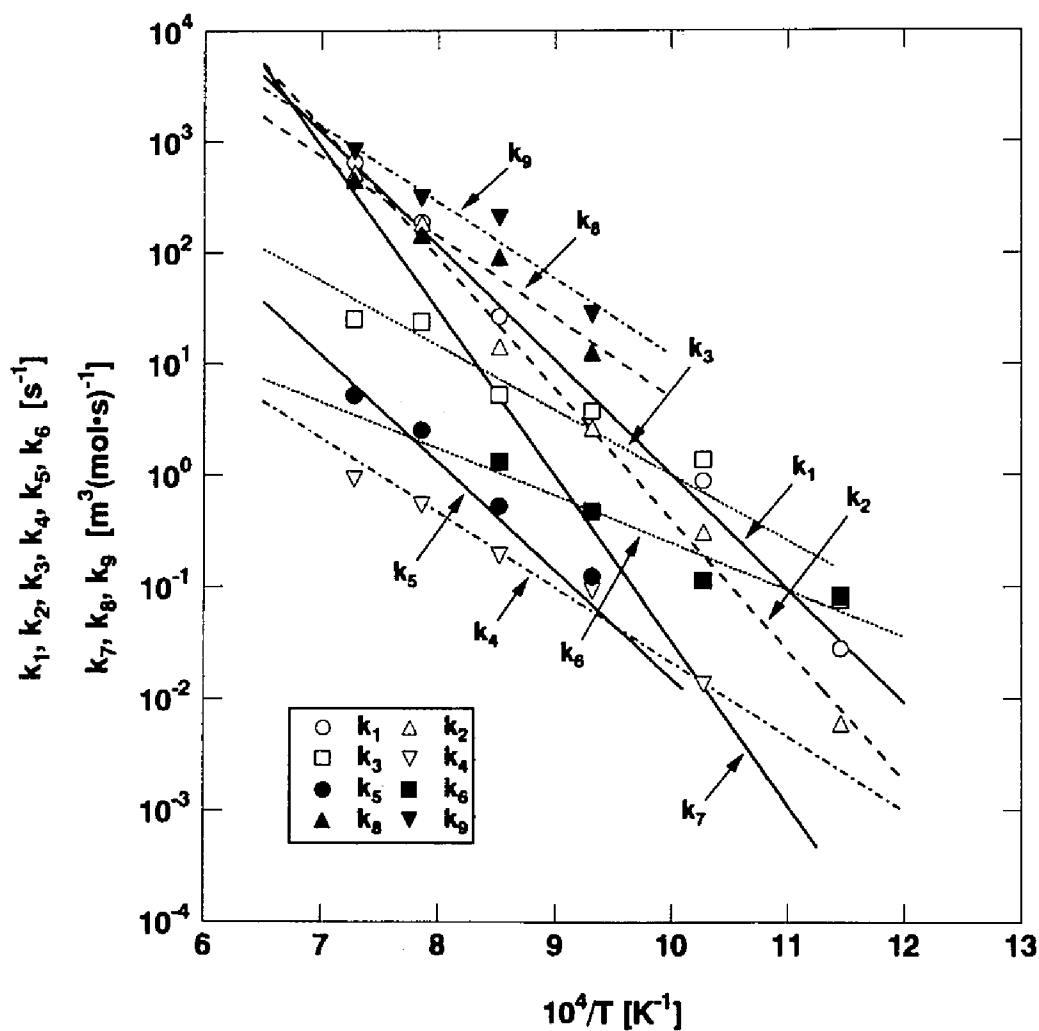


Fig.7.2 実験値とのフィッティングにより決定した反応速度定数のアレニウスプロット

Table7.2 アレニウスプロットより決定した頻度因子と活性化エネルギー

	Frequency factor k_0	Activation energy E [kJ/mol]
k_1	6.5×10^5	111
k_2	1.8×10^{10}	196
k_3	2.1×10^{11}	225
k_4	9.8×10^4	128
k_5	6.6×10^7	185
k_6	4.1×10^2	80
k_7	2.0×10^6	283
k_8	2.5×10^5	138
k_9	9.1×10^7	131

*文献値

7.3 オリマルジョン熱分解シミュレーション

7.3.1 本モデルの妥当性の評価

Fig.7.3～7.10に、提案したモデルを使って計算した各生成物の収率と実測値の比較を示す。Fig.7.3～7.6は、熱分解温度900℃においてガス滞留時間の生成物分布に対する影響を示す。全ての生成物に対して、実験値（キー）と計算線は良好に一致している。Fig.7.3では、滞留時間が0付近においての急激なタール収率の減少及びガス収率の増加が本モデルによって良好に表現できている。この急激な変化は、反応1～3に示す脂肪族タールの分解に起因するものである。また、Fig.7.4、7.5に示すように、 C_4+ 、 C_2H_4 、BTX収率がある滞留時間で最大値をもつことも本モデルによって良好に表現できている。

Fig.7.7～7.10は、ガス滞留時間7.5sにおいて熱分解温度の影響を検討した結果で

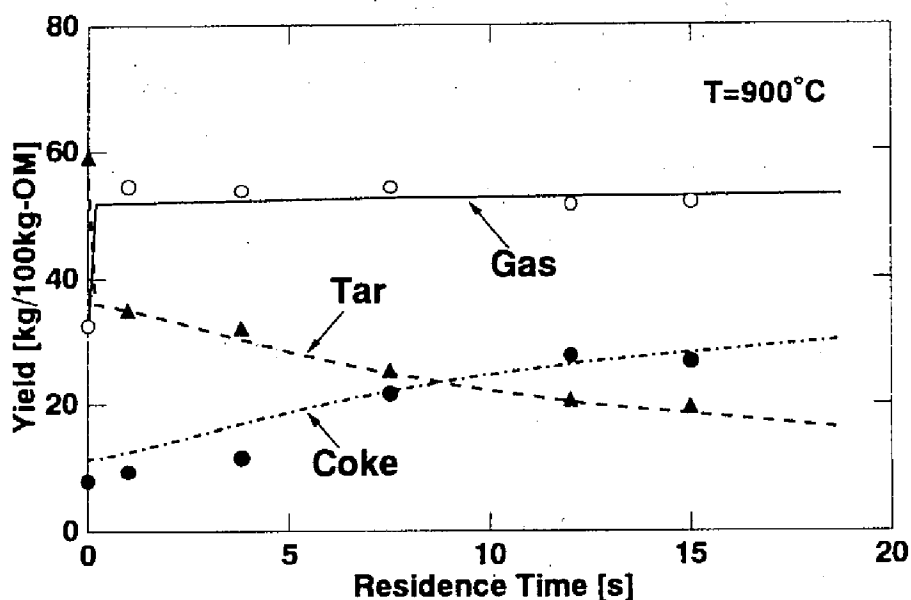


Fig.7.3 オリマルジョンの熱分解生成物に対する滞留時間の影響
(ガス、タール、コーク収率の実測値とシミュレーション結果の比較)

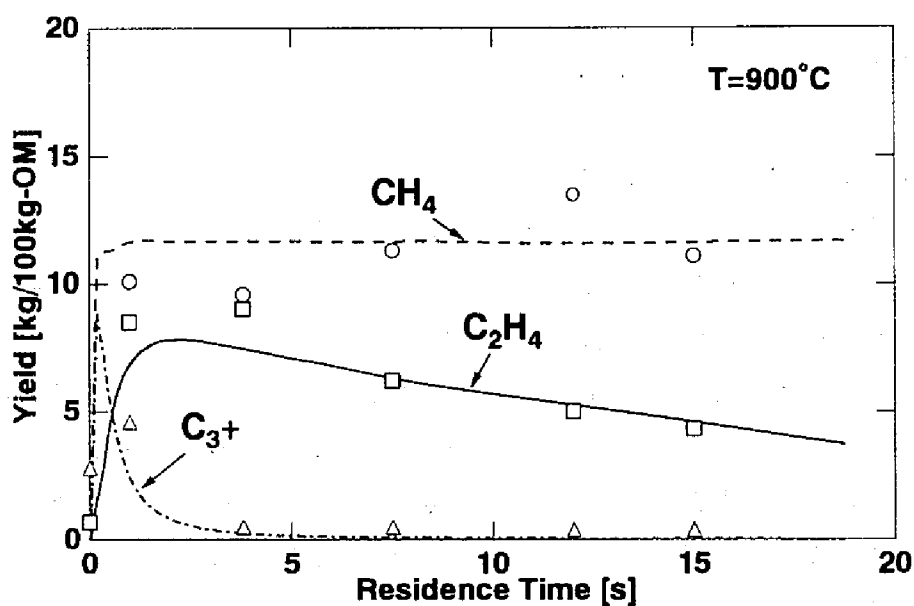


Fig.7.4 オリマルジョンの熱分解生成物に対する滞留時間の影響
(炭化水素ガス収率の実測値とシミュレーション結果の比較)

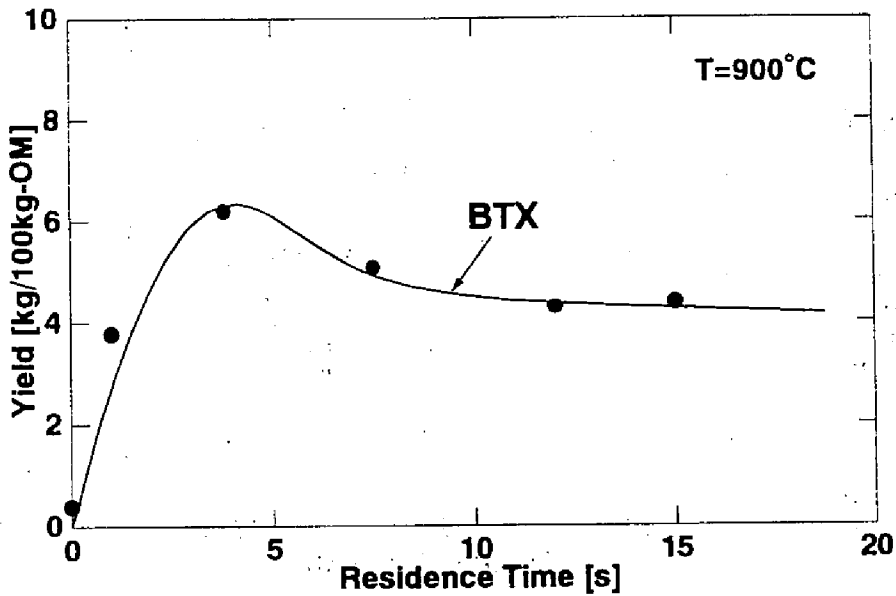


Fig.7.5 オリマルジョンの熱分解生成物に対する滞留時間の影響
(BTX収率の実測値とシミュレーション結果の比較)

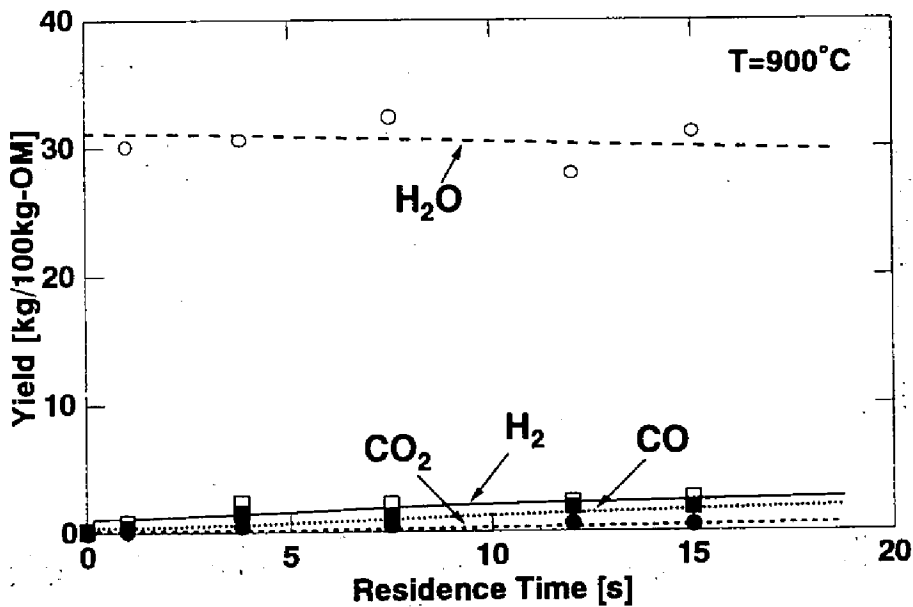


Fig.7.6 オリマルジョンの熱分解生成物に対する滞留時間の影響
(無機ガス収率の実測値とシミュレーション結果の比較)

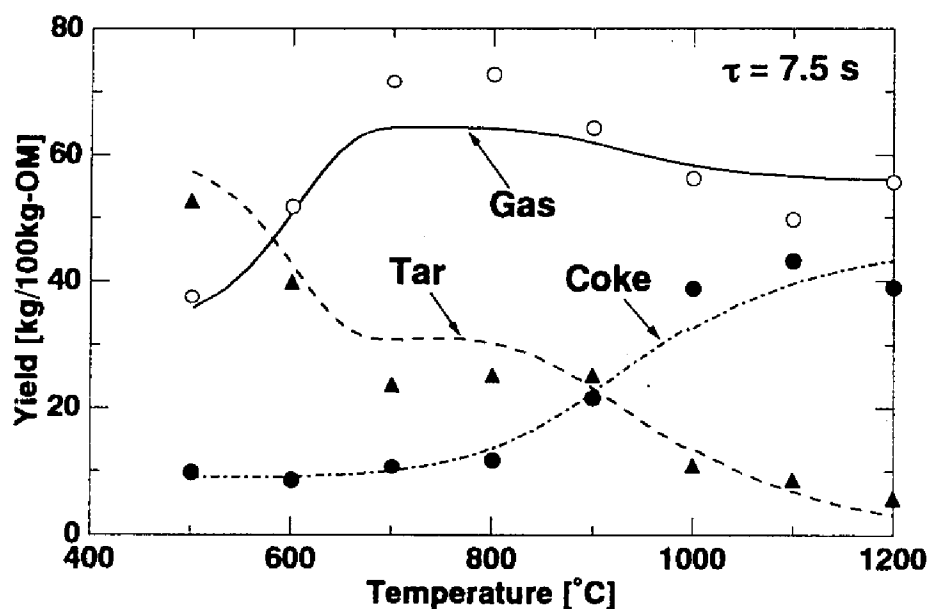


Fig.7.7 オリマルジョンの熱分解生成物に対する熱分解温度の影響
(ガス、タール、コーク収率の実測値とシミュレーション結果の比較)

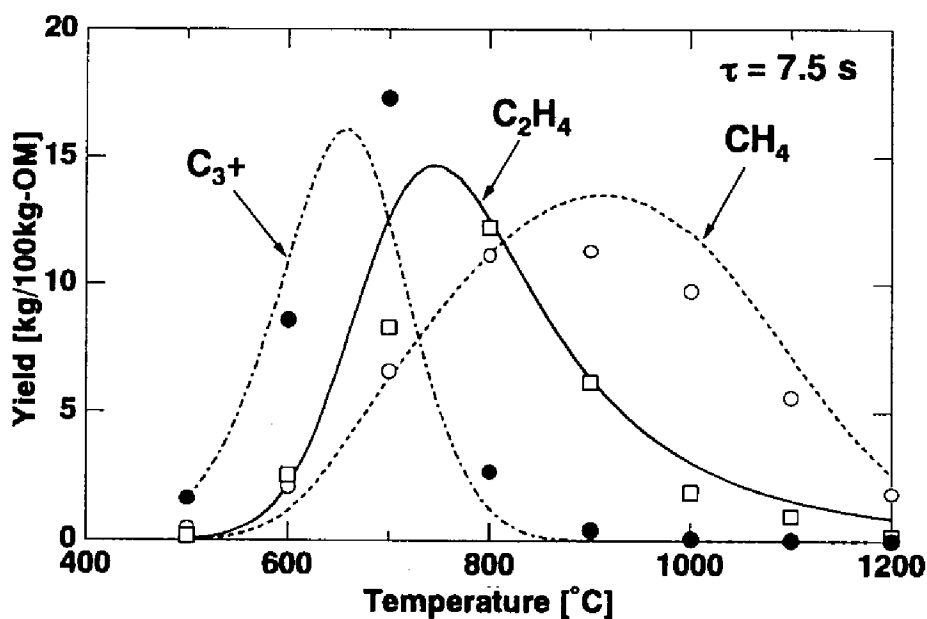


Fig.7.8 オリマルジョンの熱分解生成物に対する熱分解温度の影響
(炭化水素ガス収率の実測値とシミュレーション結果の比較)

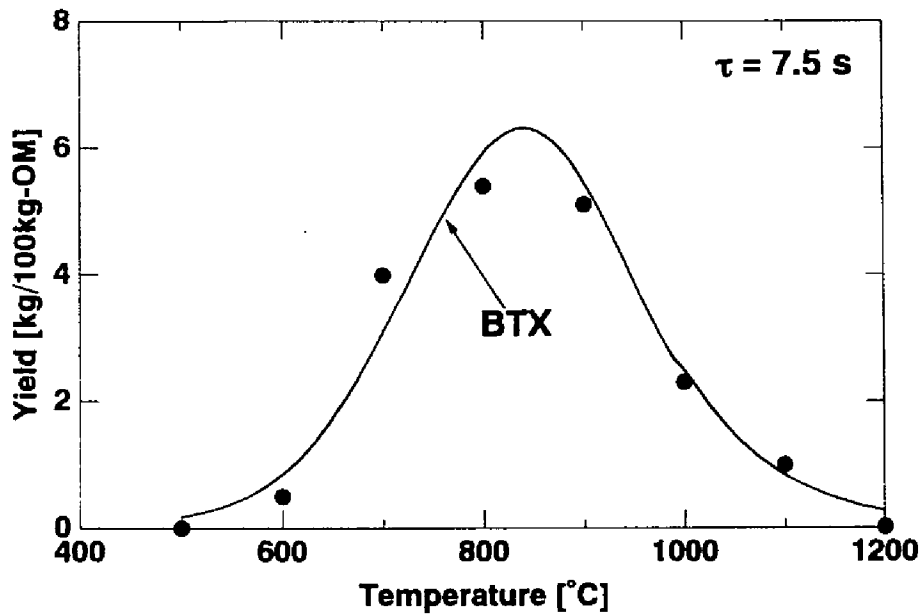


Fig.7.9 オリマルジンの熱分解生成物に対する熱分解温度の影響
(BTX収率の実測値とシミュレーション結果の比較)

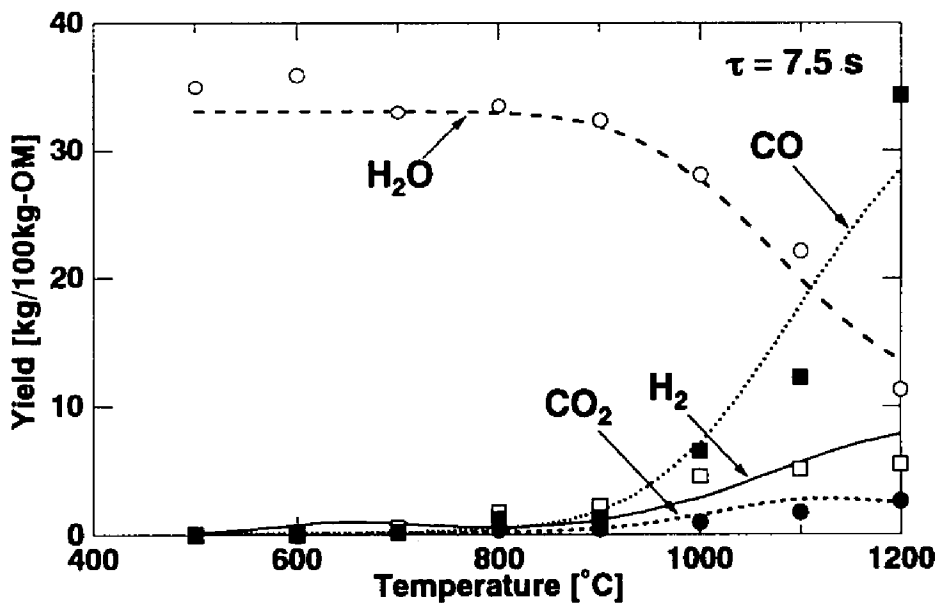


Fig.7.10 オリマルジンの熱分解生成物に対する熱分解温度の影響
(無機ガス収率の実測値とシミュレーション結果の比較)

ある。この図においても、全ての生成物収率について実験値と計算線が良好な一致を示していることが分かる。Fig.7.7に示すように、タール収率は温度に対して2段階的に変化している。低温においてのタール収率の減少は主に反応性の高い脂肪族タールの分解に起因するものである。また、900℃以上におけるタールの減少は、それに伴ってコークの収率が増加していることから、芳香族タールからコークの生成によるものであることがわかる。Fig.7.8、7.9に示す C_1 、 C_2H_4 、 CH_4 、BTXの収率はそれぞれ650、750、900、800℃付近に収率の最大値が存在するが、その挙動も本モデルによって良好に表現できている。Fig.7.10より、熱分解温度800℃以下では、 H_2O 収率はオリマルジョン中の水分率に等しく、また CO 、 CO_2 、 H_2 の生成量は少ない。しかし、900℃以上になると、 H_2O 収率は減少し、 CO 、 CO_2 、 H_2 収率は水性ガスシフト反応、メタン改質反応によって増加する。これらの変化もFig.7.10に示すように、本モデルでよく表現できている。このように、全ての生成物の生成挙動が本モデルにより良好に表現でき、本モデルの妥当性が示された。

7.3.2 有用化学物質生成の最適条件の探索

提案したモデルの妥当性が明らかになったので、次に本モデルによって、有用化学物質の収率が最大になる操作条件の探索を試みた。その例として、 C_2H_4 収率及びBTX収率を計算した結果を示す。Fig.7.11に、 C_2H_4 収率と熱分解温度、滞留時間の関係を3次元グラフにプロットした。 C_2H_4 収率は熱分解温度700～850℃、滞留時間2s以上において10kg/100kg-OM以上にも達することが分かる。 C_2H_4 収率の最大値は14.1kg/100kg-OMであり、そのときの熱分解条件は温度約750℃、滞留時間8sであった。

Fig.7.12にはBTX収率を示すが、BTXは熱分解温度800℃付近において滞留時間を増加させるか、あるいは熱分解温度900℃付近において短い滞留時間で操作する場合に、その収率が大きくなることが分かる。そのいずれの操作条件でもBTX収率は7.4kg/100kg-OMまで増加する。また、 C_2H_4 とBTXの双方を高い収率で得るならば、

熱分解温度800℃、滞留時間10s付近で熱分解すればよいことがわかる。このように、本シミュレーションモデルは任意の生成物の収率を最大にする条件を予測するにも有用であることが示された。

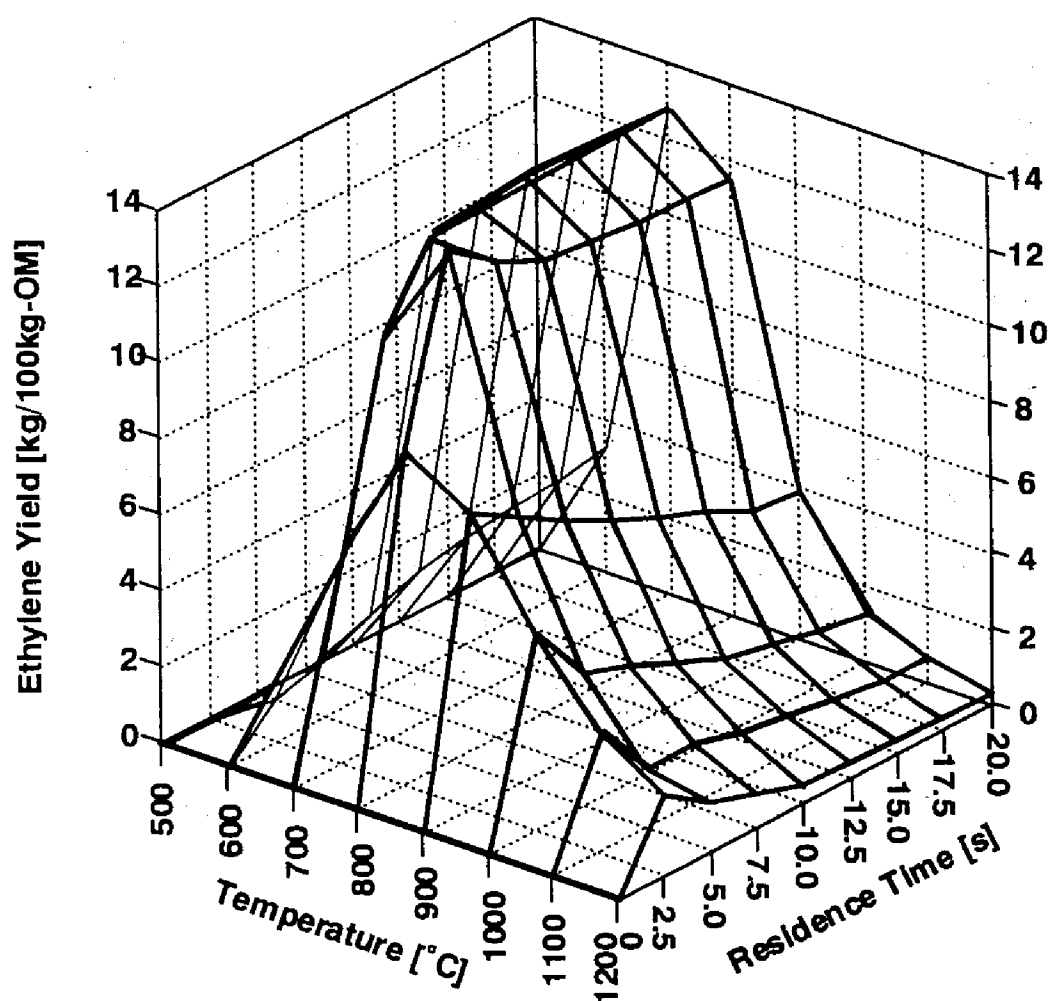


Fig.7.11 提案したシミュレーションモデルから予測したエチレン収率

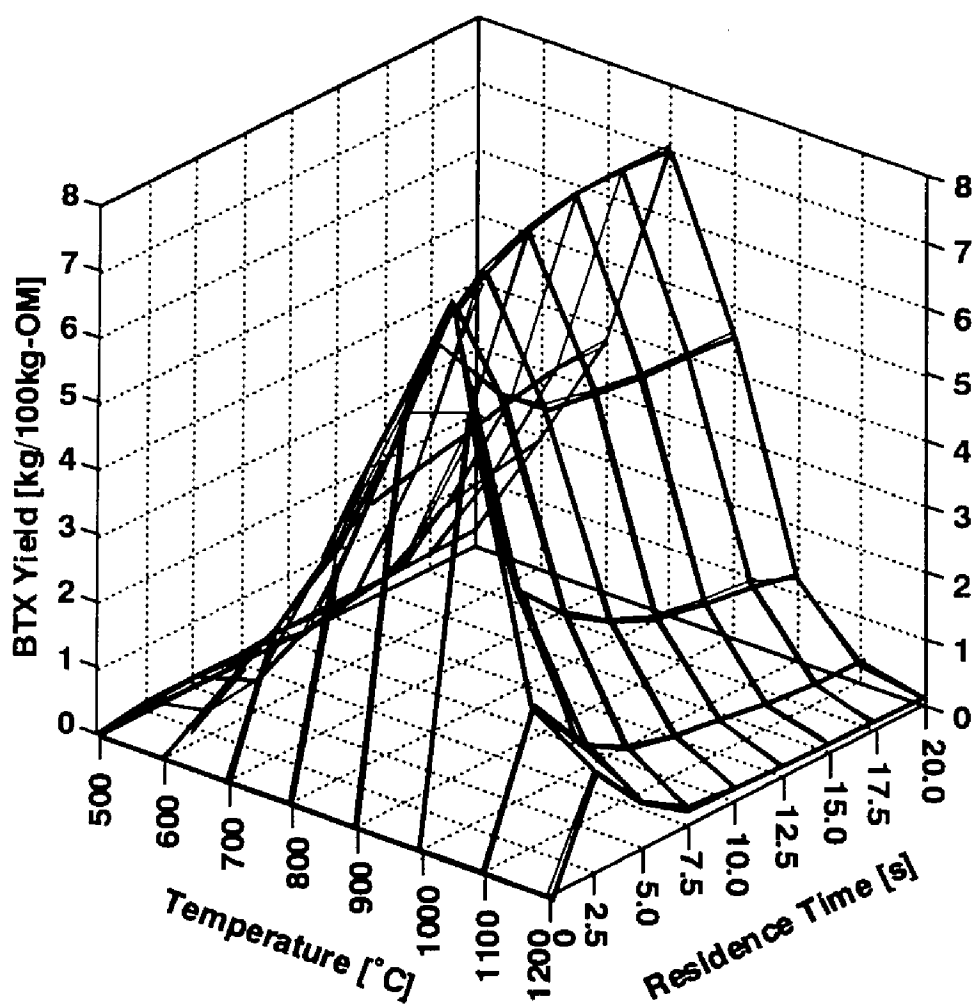


Fig.7.12 提案したシミュレーションモデルから予測したBTX収率

7.4 結論

(1)前章の実験結果にもとづき、オリマルジンの熱分解反応が進行する様子を機構を下記のように整理できた。

①オリマルジンの熱分解反応は、初期熱分解反応と初期反応で生成したガス状

生成物の二次的反応の2つに大別でき、初期熱分解反応は瞬間反応で、オリマルジォンのほとんどがタールとして生成する。

②二次的気相反応は、初期熱分解反応と比較して反応速度が非常に小さい。一連の二次的気相反応によって高分子成分は徐々に低分子化し、最終的にメタン、無機ガスに転化する。また、芳香族タールあるいはBTXは縮合して最終的にはコークが生成する。

③オリマルジォン中に含まれる大量の水分は熱分解温度1000℃以上において、水性ガスシフト反応とメタン改質反応を通してメタンと無機ガスの収率に大きく影響を及ぼす。

(2)上記の熱分解反応に対する考察に基づいて、11種類の生成物 ($C_{10}H_{20}$, $C_{10}H_8$, C_6H_6 , C_6H_4 , CH_4 , CO , CO_2 , H_2O , H_2 , coke) による反応スキームを提案した。それを用いてオリマルジォンの熱分解シミュレーションを行った結果、計算値と実験値は全ての生成物において良好に一致し、このモデルが、生成物分布を予測するのに有用であることを示した。

【この章で用いた記号・略号】

OT オリノコタール

OM オリマルジォン

P_j 生成物j

k^1 初期熱分解反応における生成物jの生成速度定数 [s^{-1}]

r_i 二次的気相反応iの反応速度 [$mol/(m^3 \cdot s)$]

k_i 二次的気相反応iの反応速度定数 (単位は本文中に記載)

C_j 生成物jのモル濃度 [mol/m^3]

第7章 オリマルジョンの熱分解反応モデルの構築と熱分解シミュレーション

- k_{0i} 反応速度定数 k_i の頻度因子 (単位は本文中に記載)
- E_i 反応速度定数 k_i の活性化エネルギー [kJ/mol]
- K_i 反応 i の平衡定数 (単位は本文中に記載)
- f_j 初期熱分解反応における生成物 j の収率 [kg/kg-OT]
- F_j 生成物 j のモル流量 [mol/s] M_j 生成物 j の分子量 [kg/kmol]
- z 反応管軸方向長さ [m] S 反応管断面積 [m²]
- G_{OM} オリマルジョンの質量流量 [g/s]
- α オリマルジョン中の水分率 (= 0.30) [kg/kg-OM]

参考文献

- 1) Miura, K.; Mae, K.; Asaoka, S.; Yoshimura, T.; Hashimoto, K. *Energy Fuels*, **5**, 340-346 (1991).
- 2) Modell, M.; Reid, R. C. *Thermodynamics and its Applications*, 396 (1974).
- 3) Virk, P. S.; Chambers, L. E.; Woebcke, H. N. *Am. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser.*, **131**, 237 (1974).
- 4) Froment, G. F.; Biscoff, K. B. *Chemical Reactor Analysis and Design*, 493 (1979).

総 括

これからのエネルギー事情や開発途上国の経済成長、さらに炭酸ガスの大量排出による地球温暖化を考えると、われわれ先進国が多様なエネルギー資源をできるだけ効率的に利用する技術の開発を急ぐ必要がある。このような観点から、本論文では石炭とオリノコタールに注目し、これらの熱分解反応の解析と熱分解を利用した高効率転換法の開発を試みた。

第Ⅰ、Ⅱ編では、石炭の熱分解反応の簡便な速度解析法と、転化率及び液収率の大幅な向上を目指した新しい迅速熱分解法を提案し、その妥当性を検討した。

まず第1章では、並列一次反応の新しい解析法を用いて、19種類の石炭の熱分解反応を解析した。この方法は、最低3種類の昇温速度で石炭を熱分解することによって、並列一次反応モデル中のパラメータである活性化エネルギーの分布 $f(E)$ と頻度因子 k_0 を決定するものである。解析の結果、活性化エネルギー E は150～400 kJ/molの広範囲に広がっており、従来のように $f(E)$ をガウス分布で近似できないことを明らかにした。また、 k_0 は活性化エネルギーの増加に応じて $10^{10} \sim 10^{25}$ 1/sの範囲で変化することを明らかにし、 k_0 を全ての反応に対して一定と仮定する従来の解析法には無理があることを示した。さらに、決定したパラメータを用いて計算した石炭の熱重量変化曲線は幅広い昇温条件下で得られた実測値と良好に一致し、本法の妥当性が示された。

第2章では、第1章で得られた k_0 と E の関係が石炭の種類によらずほぼ同一の関係で表せることを利用して、単一の昇温速度での熱分解実験から $f(E)$ を決定する簡便な方法を提案した。この解析法で決定した $f(E)$ は、第1章の方法で決定した $f(E)$ と大きさ・形状とも一致した。また、両法で決定された $f(E)$ のピークを与える活性化エネルギーは ± 15 kJ/molの範囲内で一致した。さらに、この簡便法で決定した $f(E)$ を用いて計算した石炭の熱重量変化曲線も実測値と良好に一致し、簡便法の有効性

が示された。

第3章では、褐炭を過酸化水素によって酸化改質し、カルボキシル基などを導入して溶剤によって膨潤するサイトを増加させた酸化改質炭とメタノール系混合溶媒でスラリーを調製してから迅速に熱分解する方法を提案した。本熱分解法によって転化率が大幅に向上し、最大タール収率は25kg/100kg-coalに達した。また、このスラリー中では酸化改質炭は多量に抽出されており、この抽出成分の転化率が非常に大きいことを明らかにした。

第4章では、石炭の流体化を目的に、その大部分を溶剤に抽出できる方法を提案した。まず、褐炭を過酸化水素で低温液相酸化して調製した酸化改質炭が、極性溶剤に90%以上も抽出されることを明らかにした。次に、メタノールなどの低分子アルコールと1-メチルナフタレンなどの石炭由来の芳香族系汎用溶剤を混合した2成分系溶媒によって、酸化改質炭が80%以上抽出できることを明らかにした。この抽出機構は酸化改質炭へのアルコールのアダクトを考慮することによって、正則溶液理論を用いて説明できた。ここで提案した褐炭の大部分を汎用溶剤でしかも室温において抽出できる方法は、石炭の輸送やハンドリングを容易にするとともに新しい石炭転換プロセスの可能性を示唆する画期的な方法であると言える。

第5章では、第3章、第4章の知見を総合して、酸化改質炭をメタノール/1-メチルナフタレン混合溶媒で抽出し、その抽出液を熱分解する方法を提案した。この方法により、転化率は最大93%にまで達した。このように、第4章と第5章を結びつけることによって、褐炭の大部分を揮発性成分に転換できることを示した。このような高い転化率が得られたのは、抽出液中においては石炭分子が高分散して存在するため、分子間の架橋形成反応が大幅に抑制されたことによると考えられた。さらに、抽出液の熱分解では、石炭分子そのものの構造が転化率に大きく反映されることが分かった。

第Ⅲ編ではオリノコタール、オリマルジョンの有効利用法を検討した。

第6章では、オリノコタールとその水エマルジョンであるオリマルジョンの熱分解・ガス化に関して基礎的な検討を実施した。オリノコタールの初期熱分解反応

で生成する重質タール分の気相での熱分解を促進することによって、熱分解温度800℃付近においてはオリノコタール基準で40%以上の収率でメタン、エチレン、BTX等を得ることができた。このように、オリノコタール、オリマルジョンから高収率で有用化学物質を製造できることを明らかにした。また、1000℃以上の高温では40%以上の収率でコークが生成すること、生成したコークのガス化反応性が非常に小さいことから、オリノコタールの利用法としては高温でガス化するよりも比較的低温で熱分解して有用化学物質源を回収する方が望ましいと考えられた。

第7章では、第6章のオリマルジョンの熱分解結果に基づいて、熱分解反応を初期熱分解反応と2次的気相反応にわけて熱分解機構を推定した。推定した熱分解機構をもとに、11種類の生成物 ($C_{10}H_2$, $C_{10}H_4$, C_8H_4 , C_2H_4 , CH_4 , CO , CO_2 , H_2O , H_2 , coke) を考慮に入れた反応スキームを構築し、それに基づいて生成物収率を計算できるシミュレーションモデルを提案した。このモデルによるシミュレーション結果と計算値と実験値はほとんどの生成物に対して良好に一致し、提案したシミュレーションモデルの有効性が示された。この結果から、提案モデルが生成物分布の予測や希望生成物を大量に得るに最適な操作条件の決定などに用い得ることが示された。

謝 辞

本研究は、平成4年に私が重質炭素資源転換工学実験施設に修士課程1回生として配属されて以来、平成8年からは重質炭素資源転換工学実験施設の終了のため化学工学専攻環境プロセス工学講座において、5年間にわたり行われたものがあります。この間、石炭について何も知らなかった私に、終始懇切丁寧なご指導とご鞭撻を頂きました三浦孝一先生に心から感謝申し上げます。

研究についての的確なアドバイスなど細部に至るまで丁寧に御指導頂き、時には夜遅くまで共に実験をして下さいました前 一広助教授に心から感謝いたします。また、重質炭素資源転換工学実験施設の施設長として大局的な視点も含めたご助言とご指導を頂きました橋本健治先生に深く感謝いたします。そして、NMR測定をして下さり、論文をまとめるにあたって大変有益なご助言をして頂いた光藤武明先生に心からお礼を申し上げます。

日頃、研究に対する姿勢あるいは研究以外についても多大なるご助言を頂きました中川浩行助手に深く感謝いたします。また、この研究の遂行にあたっては当時化学工学教室の学生であった高角章夫氏（現クボタ）、奥津 肇氏（現三菱レーヨン）、荒木 潤氏（現三菱化学）、高瀬正範氏（現三菱製紙）の各氏に実験、解析を手助けして頂きました。ここに記して謝意を表します。そして、固体¹³C-NMR測定をして下さいました北海道工業技術研究所の吉田 忠氏、佐々木正秀氏にお礼申し上げます。

さらに、日頃から励ましの言葉を頂いた環境プロセス工学講座（三浦研究室）、反応工学講座（橋本研究室）をはじめとする全ての方々に厚く御礼申し上げます。

最後になりましたが、いつも暖かく見守っていただき、大学院博士後期課程までの進学を許して下さいました両親に対し感謝の念に絶えません。

[本論文と関連する著者の発表論文]

- 1) T. Maki, A. Takatsuno and K. Miura
 "Analysis of Pyrolysis Reaction of Various Coal including Argonne
 Premium Coals using A New Distributed Activation Energy Model",
Energy & Fuels (掲載予定) (第1章に対応)

- 2) K. Miura and T. Maki
 "A Simplified Distributed Activation Energy Model for Estimating f(E) of
 Coal Pyrolysis Reaction from A Single Experimental Run",
Energy & Fuels (投稿中) (第2章に対応)

- 3) K. Miura, K. Mae, T. Maki and M. Takase,
 "Pyrolysis of Coal Impregnated with Waste Plastics utilizing Methanol as a
 Swelling Reagent", *Coal Science and Technology 24, "Coal Science",*
 volume I, 1527-1530 (1995). (第3章に対応)

- 4) K. Miura, K. Mae, T. Maki and J. Araki,
 "Solubilization of a Brown Coal in a Solvent Mixture of Methanol and a
 Non-Polar Solvent at Room Temperature", *Chemistry Letters*, 909-910
 (1995). (第4章に対応)

- 5) K. Mae, T. Maki, S. Inoue, K. Miura,
 "Solubilization of a Brown Coal in Polar Solvent through Liquid Phase
 Oxidation at Room Temperature", *Coal Science and Technology 24,*
 " *Coal Science*", volume I, 365-368 (1995). (第4章に対応)

- 6) K. Mae, T. Maki, J. Araki and K. Miura
 "Extraction of Low Rank Coals Oxidized with Hydrogen Peroxide in
 Conventionally Used Solvents at Room Temperature",
Energy & Fuels (掲載予定) (第4章に対応)

- 7) 三浦孝一, 牧 泰輔, 前 一広,
 "オリノコータルならびにオリマルジョンの熱分解・ガス化に関する基礎的
 研究", 日本エネルギー学会誌, 75, 4, 247-256 (1996).
 (第6章に対応)

- 8) T. Maki and K. Miura,
 " A Simulation Model for the Pyrolysis of Orimulsion",
Energy & Fuels (掲載予定) (第7章に対応)